

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL ESPECIALIDAD
MECÁNICA

ESTUDIO DE TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE SUSTRATOS DE TI-6AL-4V PULVIMETALÚRGICOS Y LAMINADOS Y EVALUACIÓN DE SU RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN

AUTOR: JOSÉ LUIS MUÑOZ PRIETO

TUTORA: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

*Título: ESTUDIO DE TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE
SUSTRATOS DE TI-6AL-4V PULVIMETALÚRGICOS Y
LAMINADOS Y EVALUACIÓN DE SU RESISTENCIA A LA
OXIDACIÓN*

Autor: JOSE LUIS MUÑOZ PRIETO

Directora: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

EL TRIBUNAL:

Presidenta: Jiménez Morales, Antonia

Vocal: López Boada, Beatriz

Secretario: García Das Neves, Roberto

Vocal:

López Boada, Beatriz

Secretario:

García Das Neves, Roberto

Presidenta:

Jiménez Morales, Antonia

RESUMEN

La aleación Ti6Al4V se utiliza en diversas aplicaciones debido a su buena combinación de propiedades. Sin embargo, en aplicaciones de alta temperatura sufre una importante oxidación en contacto con el oxígeno que limita la temperatura y el tiempo de su vida en servicio.

Se realizó un tratamiento termoquímico sobre sustratos de Ti-6Al-4V con una sal halogenada (KBF_4) con concentración del 3% en peso a las temperaturas de 200° , 950° , y 1050°C , seguido de un tratamiento de oxidación de 300 horas a 600°C .

Posteriormente las muestras tratadas se han analizado con rayos X, y mediante análisis microestructural de secciones transversales, utilizando un MEB (microscopio electrónico de barrido).

A la vista de los resultados obtenidos, el tratamiento con KBF_4 no resulta beneficioso a las temperaturas de 1050°C y 950°C puesto que aparece óxido de titanio en la superficie de las muestras. Sin embargo, a la temperatura de 200°C aparece una capa de Al_2O_3 que protege a las muestras de una mayor oxidación.

El propósito del presente estudio es analizar la efectividad de un tratamiento de halogenación con flúor sobre muestras de Ti6Al4V producidas por pulvimetalurgia y laminadas para aminorar el efecto de la oxidación. Este proyecto se ha realizado en el laboratorio Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.

ABSTRACT

Ti6Al4V alloy is used in several applications due to their good combination of properties. However, at high temperature applications this alloy oxidation suffers an important oxidation in contact with oxygen which limits the operating temperature and time in service conditions.

A thermochemical treatment was carried out on Ti-6Al-4V substrates with a mixture of halogenated salt (KBF_4) at a concentration of 3% wt at temperatures of 200°C, 950°C, and 1050°C, followed by an oxidation treatment of 300 hours at 600°C.

Subsequently treated samples were analyzed with X-ray and by microstructural analysis of cross-sections using a SEM (scanning electron microscope).

In view of the results obtained, KBF_4 treatment does not seem to be beneficial at 1050°C and 950°C temperatures since titanium oxide appears in the surface of the samples. However, a layer of Al_2O_3 appears at 200°C temperature and protects samples of greater oxidation.

The purpose of this study is to analyze the effectiveness of a treatment halogenation with fluorine in powder metallurgy wrought samples of Ti6Al4V to minimize the effect of oxidation. This project was carried out in the laboratory of the Department of Science and Materials Engineering and Chemical Engineering in University Carlos III of Madrid.

INDICE

RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
INDICE.....	6
INDICE DE FIGURAS.....	11
INDICE DE TABLAS.....	17
GLOSARIO.....	19
1. INTRODUCCION.....	20
1.1 INTRODUCCION.....	20
1.2 OBJETIVO.....	21
1.3 PROCESOS DE EJECUCIÓN.....	21
2 ESTADO DEL ARTE.....	23
2.1 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES.....	23
2.1.1 ALEACIONES DE TITANIO.....	21
2.1.1.1 ALEACION TI-6AL-4V.....	27

2.1.2 OBTENCION DEL TITANIO.....	30
2.1.2.1 METODOS DE OBTENCION.....	30
a) PROCESO KROLL.....	30
b) PROCESO DE HUNTER.....	31
c) ELECTROLISIS DE $TiCl_4$ EN BAÑOS DE SAL FUNDIDA.....	31
d) METODO DE VAN ARKEL- DE BOER.....	31
2.1.3 APLICACIONES DEL TITANIO Y SUS ALEACIAONES.	31
2.2 PULVIMETALURGIA.....	35
2.2.1 OBTENCION DE POLVOS.....	36
2.2.1.1 OBTENCION DE POLVOS DE TITANIO.....	38
2.2.2 MEZCLADO.....	39
2.2.3 COMPACTACION.....	39
2.2.4 SINTERIZACION.....	41
2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES Y OXIDACIÓN.....	42
2.3.1 TRATAMIENTOS DE RECUBRIMIENTOS GENERALES.....	42
a) RECUBRIMIENTOS DE PROYECCION TERMICA.....	42

b) DEPOSICION FISICA DE VAPOR (PVD).....	43
c) DEPOSICION QUIMICA DE VAPO (CVD)...	43
d) RECUBRIMIENTOS POR DIFUSION.....	43
e) 'PACK CEMENTATION'	44
f) IMPLANTACION IONICA.....	45
2.3.2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES SOBRE ALEACIONES DE Ti Y EFECTO HALOGENO.....	45
2.3.3 OXIDACIÓN DE MATERIALES.....	46
a) ENSAYOS DE OXIDACION.....	47
b) CINETICAS DE OXIDACION.....	47
3.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	49
3.1 FABRICACION.....	49
3.2 SINTERIZACION.....	50
3.3 ANALISIS TERMODINAMICO	51
3.4 TRATAMIENTO DE RECUBRIMIENTO.....	51
3.5 OXIDACION.....	53
3.6 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS.....	54

3.6.1 CARACTERIZACION MEDIANTE RAYOS X.....	54
3.6.2 CARACTERIZACION MEDIANTE SEM (MICROSCOPIO ELCTRONICO DE BARRIDO).....	54
3.6.3 PREPARACION METALOGRAFICA.....	55
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
4.1 SIMULACION TERMODINÁMICA.....	58
4.2 RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN.....	60
4.2.1 Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 1050°C.....	60
4.2.2 Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C.....	62
4.2.3 Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 200°C	63
4.2.4 Muestras laminadas tratadas a 1050°.....	64
4.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTRAL.....	65
4.3.1 Aspecto visual.....	65
4.3.2 Resultados rayos X.....	70
4.3.3 Resultados SEM	72
4.3.3.1 Resultados de muestras tratadas a 1050°C.....	72

4.3.3.2 Resultados de muestras tratadas a 950°C.....	76
4.3.3.3 Resultados de muestras tratadas a 200°C.....	80
4.3.3.4 Resultados de muestras laminadas a 200°C.....	83
4.3.3.5 Resultados de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar..	84
5. CONCLUSIONES.....	86
5.1 INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 1050°.....	86
5.2 INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 950°.....	86
5.3 INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 200°.....	87
5.4 RESUMEN	88
6. ANEXOS.....	89
5.6 DIFRACTOGRAMAS.....	89
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	93

INDICE DE FIGURAS

2. ESTADO DEL ARTE

Figura 2.1: (a) Estructura HCP (Hexagonal compacta), (b) Estructura BCC (Cúbica centrada en el cuerpo).....	23
Figura 2.2: Evolución del uso de aleaciones de titanio en el desarrollo de diferentes modelos de avión.....	24
Figura 2.3: Diagrama de fases β -isomorphous indicando la posición de algunas aleaciones de titanio en función de su composición química.....	26
Figura 2.4: Influencia de los α y β estabilizadores.....	26
Figura 2.5: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll	30
Figura 2.6: Fuselaje de aviones	32
Figura 2.7: Implante dental.....	33
Figura 2.8: Esquema del proceso de atomización de un metal con agua	37
Figura 2.9: Esquema de tipos de procesos de obtención de polvos	38
Figura 2.10: Etapas de compactación uniaxial	40
Figura 2.11: Variación del espesor de la capa oxidada en función de la temperatura y del tiempo.....	47

Figura 2.12: Representación esquemática de las diferentes leyes teóricas de crecimiento de capas de óxido.....	48
---	----

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 3.1: Esquema representativo muestras pulvimetalúrgicas y laminadas.....	49
Figura 3.2: Prensa neumática y utillajes.....	50
Figura 3.3: Horno de alto vacio.....	50
Figura 3.4: Muestras en barquillas sinterizadas.....	51
Figura 3.5: Curva representativa del tratamiento de recubrimiento.....	52
Figura 3.6: Horno utilizado para tratamiento de recubrimiento.....	52
Figura 3.7: Mufla para tratamiento de oxidación.....	53
Figura 3.8: Equipo de Rayos X.....	54
Figura 3.9: Equipos para preparación metalográfica	56
Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido	57

4.RESULTADOS EXPERIMENTALES

Figura 4.1: Fracción en peso de las fases formadas a partir de Ti y KBF_4 al 3% en peso, en función de la temperatura.....58

Figura 4.2: Fracción en peso de las fases formadas a partir de TiAl y KBF_4 al 3% en peso, en función de la temperatura.....59

Figura 4.3: Curva ganancia de mas durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 1050°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar.....60

Figura 4.4: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 950°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar.....62

Figura 4.5: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 200°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar..... 63

Figura 4.6: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras laminadas de Ti6Al4V tratadas a 1050°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra laminada sin tratar.....64

Figura 4.7: Comparación del sustrato a tratado térmicamente 1050°C durante 2h en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.....65

Figura 4.8: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 950°C durante 2h en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.....66

Figura 4.9: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 200°C durante dos horas en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.....66

Figura 4.10: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 1050°C durante dos horas(sin KBF_4) (a) antes(0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C.....67

Figura 4.11: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 950°C durante dos horas sin KBF_4 antes (0 horas) y después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C.....67

Figura 4.12: Comparación del sustrato térmicamente a 200°C durante dos horas sin KBF_4 antes (0 horas) y después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C.....68

Figura 4.13: Comparación del sustrato sin tratar (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.....68

Figura 4.14: Comparación del sustrato laminado sin tratar (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.....	69
Figura 4.15: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 1050°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	72
Figura 4.16: Detalle figura 4.15.....	73
Figura 4.17: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 1050°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	75
Figura 4.18: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 950°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	76
Figura 4.19: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 950°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	79
Figura 4.20: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 200°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	80
Figura 4.21: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 200°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	82
Figura 4.22: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras laminadas tratadas a 200°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C	83

Figura 4.23: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras sin tratar y oxidadas 300 horas a 600°C84

6.ANEXOS

Figura 6.1: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 1050°C y oxidada 300 horas a 600°C.....89

Figura 6.2: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 1050°C y oxidada 300 a 600°C.....89

Figura 6.3: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 950°C y oxidada 300 horas a 600°C.....90

Figura 6.4: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 950°C y oxidada 300 horas a 600°C 90

Figura 6.5: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 200°C y oxidada 300 horas a 600°C 91

Figura 6.6: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 200°C y oxidada 300 horas a 600°C 91

Figura 6.7: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica sin tratar y con 300 horas de oxidación.....92

Figura 6.8: Difractograma de muestra laminada sin tratar y con 300 horas de oxidación.....92

INDICE DE TABLAS

2. ESTADO DEL ARTE

Tabla 2.1: Elementos químicos que promueven la formación de las diferentes fases.....	27
--	----

Tabla 2.2: Propiedades de la aleación Ti6Al4V.....	28
---	----

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla 4.1: Composición superficial de todas las muestras antes y después del tratamiento de oxidación.....	70
---	----

Tabla 4.2: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 1050°C en presencia de KBF ₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (Figura 4.15).....	73
--	----

Tabla 4.3: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 1050°C en ausencia de KBF ₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.17).....	75
---	----

Tabla 4.4: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 950°C en presencia de KBF ₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.18).....	77
---	----

Tabla 4.5: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 950°C en ausencia de KBF ₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.19).....	79
--	----

Tabla 4.6: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 200°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.20)..... 81

Tabla 4.7: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 200°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.21)..... 82

Tabla 4.8: Composición y características de muestras laminadas tratadas durante dos horas a 200°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.22)..... 83

Tabla 4.9: Composición y características de muestras sin tratar y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.23)..... 85

GLOSARIO

SEM: 'Scanning Electron Microscope'

MEB: Microscopio Electrónico de Barrido

HCP: Hexagonal Compacta

BCC: '*Cubic Body Centered*' (cubica centrada en el cuerpo)

c.p.: Comercialmente Puro

P/M: '*Powder Metallurgy*' (pulvimetalurgia o metalurgia de polvos)

CIP: '*Cold Isostatic Pressing*' (compactación isostática en frío)

HIP: '*Hot Isostatic Pressing*' (compactación isostática en caliente)

PVD: '*Physical Vapor Deposition*' (deposición física de vapor)

CVD: '*Chemical Vapor Deposition*' (deposición química de vapor)

DRX: Difracción Rayos X

HDH: Hidrurado- Dehidrurado

1.INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

El titanio es un elemento químico (metal de transición) situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. Es el noveno metal más abundante en la corteza terrestre [1] y ha sido detectado en las estrellas, en el polvo interestelar y en meteoritos. El titanio no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, en ciertos minerales y en las cenizas de animales y plantas.

Las aleaciones de titanio tienen excelentes propiedades mecánicas y baja densidad por ello son muy utilizadas en muchos ámbitos como la aeronáutica o la biomedicina. [2] En cuanto a la industria química y aeronáutica cabe destacar su capacidad de soportar condiciones extremas de frío y calor, y su resistencia al ataque de ácidos. Asimismo, este metal tiene propiedades biocompatibles, dado que los tejidos del organismo toleran su presencia, por lo que es factible la fabricación de muchas prótesis e implantes de este metal.

Las aleaciones del titanio sufren efectos perjudiciales debidos a la oxidación a alta temperatura, con la consiguiente degradación de propiedades. Por este motivo, es necesario encontrar un tipo de tratamiento para las aleaciones para mejorar su resistencia a la oxidación a altas temperaturas evitando el deterioro de sus propiedades. Existen estudios referentes al beneficio de un recubrimiento halogenando con cloro compuestos de Ti-Al, pero no se ha estudiado a fondo y comprobado el beneficio de la halogenación con flúor en la aleación Ti-6Al-4V.

1.2.OBJETIVO

El objetivo del presente proyecto es valorar la resistencia a la oxidación de la aleación de titanio Ti-6Al-4V y su posible mejora al realizar a las muestras de dicha aleación un tratamiento consistente en la halogenación con flúor de las superficies de las muestras. De esta manera el flúor podría promover la formación de óxido de aluminio en la aleación de titanio y evitar nuevas reacciones de oxidación.

1.3.PROCESOS DE EJECUCIÓN

Este proyecto se ha desarrollado en el laboratorio del Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.

Para la implantación de este proyecto se han seguido los siguientes pasos:

1) Fabricación de sustratos mediante una prensa uniaxial a partir de polvos de aleación de Ti-6Al-4V y su posterior sinterización mediante un horno de alto vacío.

2) Tratamiento termoquímico de la mitad de las muestras con un tratamiento de flúor, para comparar las tratadas con las no tratadas. Para ello se ha utilizado un horno de alta temperatura con atmósfera controlada.

3) Tratamiento de oxidación a todas las muestras utilizando una mufla.

4) Análisis teórico mediante el software THERMO-CALC de la influencia del tratamiento halógeno en la oxidación.

5) Análisis de los resultados mediante curvas de oxidación, utilizando una máquina de DRX (Difracción de Rayos – X) y MEB (Microscopio Electrónico de Barrido).

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio fue descubierto por primera vez en el año 1791, por un mineralogista inglés llamado William Gregor. Nilson y Pettersson consiguieron producir una muestra impura de titanio en 1887, y la muestra pura (99,6%) de titanio fue obtenida en 1910 por Hunter mediante el calentamiento de una mezcla de sodio y tetracloruro de titanio (TiCl_4) a 800°C .

Su fabricación para el comercio se remonta al año 1937 en el cual William Justin Kroll utilizó el magnesio para reducir el tetracloruro de titanio (proceso Kroll).

El titanio puro se presenta con dos estructuras cristalinas o formas alotrópicas elementales dependiendo de la temperatura a la que se encuentre, ya que a 882°C (temperatura de transformación alotrópica) se produce un cambio en la microestructura (Figura 2.1): la estructura hexagonal compacta (HCP) con fase α hasta los 882°C y la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con fase β a partir de 882°C . [7] La alta reactividad del titanio hace difícil la obtención de metal puro, por lo que lo correcto sería catalogar a una muestra de pureza 99.9% como titanio comercialmente puro (c.p.).

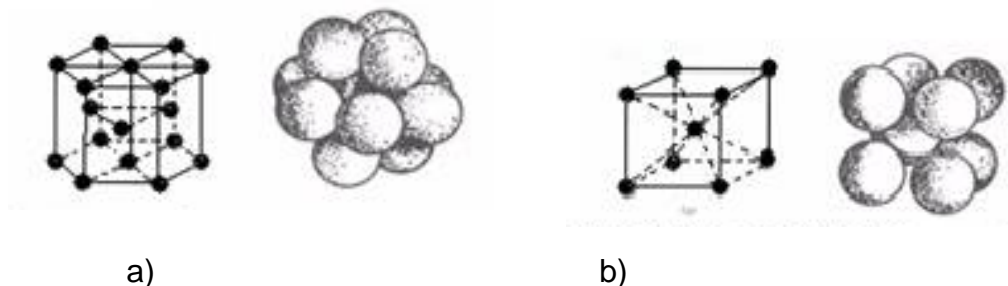


Figura 2.1 (a) Estructura HCP, (b) Estructura BCC.

Las principales características del titanio son su elevada resistencia mecánica, baja densidad y excelente resistencia a la corrosión. Estas características hacen que el titanio y sus aleaciones sean materiales atractivos en diversos sectores: aeronáutica, aeroespacial, medicina, etc. [3]

Por su buen comportamiento a elevadas temperaturas y su elevado coste, que dificulta la aplicación de las aleaciones de titanio en otros muchos sectores, su empleo se ha generalizado mayormente con el desarrollo de la tecnología aeronáutica y aeroespacial, sector que consume un 50% de la producción mundial. [4] En la Figura 1 se muestra la evolución del uso del titanio en aeronáutica desde el 2007 hasta el 2015 en relación a la cantidad de aviones fabricados.

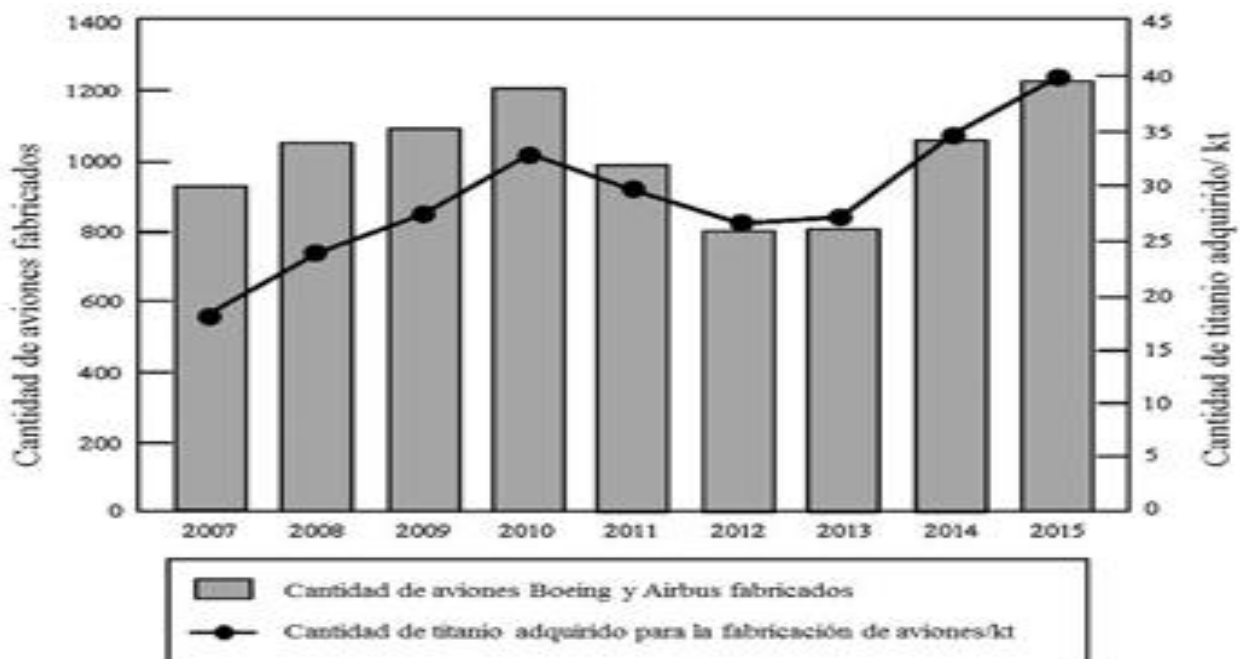


Figura 2.2: Evolución del uso de aleaciones de titanio en el desarrollo de diferentes modelos de avión. [5]

A temperatura ambiente el titanio se recubre espontáneamente de una fina película de óxido lo que le atribuye una importante resistencia a la corrosión. Además, a temperaturas elevadas puede reaccionar fácilmente

con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros elementos no metálicos.

2.1.1. Aleaciones de titanio.

El titanio presenta una estructura HCP a temperatura ambiente y sin elementos aleantes. El titanio puro sufre una transformación alotrópica a 882 °C, temperatura denominada β transus, en la que se produce un cambio de fase α (HCP) a β (BCC). [6] Esta temperatura de transición puede elevarse, añadiendo elementos α -estabilizadores; o disminuirse con elementos β -estabilizadores. Por tanto, en función de su composición química, las aleaciones de titanio se clasifican principalmente en tres grupos: α , $\alpha+\beta$, y β . En las del tipo α , predomina el porcentaje de elementos α -estabilizadores (Al, C, O, N). Destacan sus bajas propiedades mecánicas en comparación al resto de las aleaciones de titanio y su excelente resistencia a la corrosión. Ti-3Al-2.5V y Ti-5Al-2.5V son las más empleadas de este grupo de aleaciones. [2,7]

Las aleaciones $\alpha+\beta$, hasta ahora las más estudiadas, contienen elementos α - y β -estabilizadores, lo que resulta en la formación de una microestructura mixta que proporciona al material una buena combinación de propiedades mecánicas [8]. Hoy en día la aleación Ti-6Al-4V es la más utilizada, absorbiendo entre el 45% y el 60% del consumo mundial. [2,9] Timetal54M, de aquí en adelante referido como Ti54M, es una nueva aleación $\alpha+\beta$ muy similar a la Ti-6Al-4V en cuanto a propiedades mecánicas, pero de maquinabilidad mejorada debido a un tamaño de grano más fino. [10,11]

Las aleaciones β han sido desarrolladas en las últimas décadas con el fin de aumentar las propiedades mecánicas del material, y mejorar la vida a fatiga, comportamiento a corrosión, ductilidad... [2,10] Estas aleaciones contienen una elevada cantidad de elementos β estabilizadores (Fe, Mo, V...), de tal forma que, tras el tratamiento de temple se retiene la fase β en

un 100%, formando una matriz β -metaestable. [2,12] Al aplicar un tratamiento de envejecimiento, pequeñas partículas de fase α precipitan de forma uniforme en la matriz de β , aumentando así la resistencia del material. Algunas de las aleaciones β más utilizadas en los últimos años son la Ti10.2.3, Ti555.3 y Ti17.

En la Figura 2.3 se observa la situación de las diferentes aleaciones descritas en función de porcentaje de elementos estabilizadores.

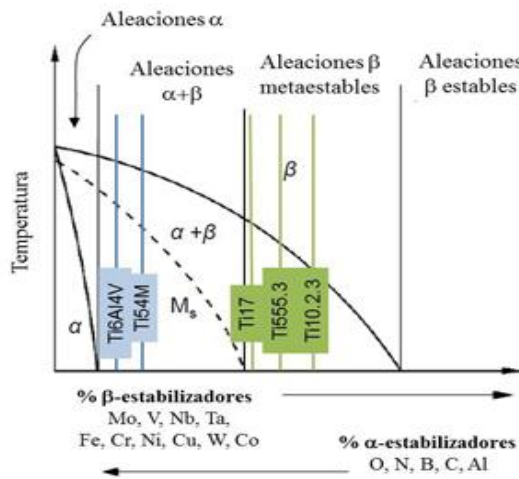


Figura 2.3: Diagrama de fases β -isomorphous indicando la posición de algunas aleaciones de titanio en función de su composición química. [8]

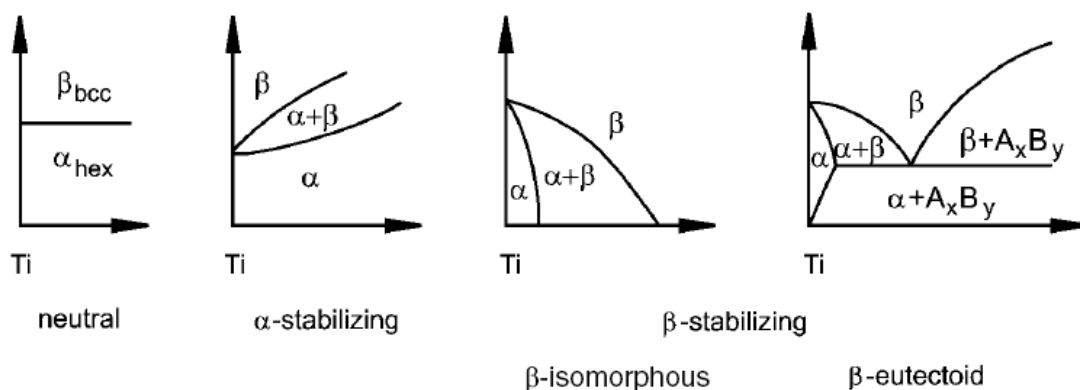


Figura 2.4: Influencia de los α y β estabilizadores. [13]

Para comprender las diferencias entre cada tipo de elemento, en la figura 2.4 se puede ver claramente la repercusión de cada uno de los tipos de elementos aleantes sobre el diagrama de equilibrio de fases del titanio. Los principales aleantes que son propicios para la formación de cada tipo de fase se recogen en la Tabla 2.1.

Elementos α -estabilizadores	Elementos neutros	Elementos β -estabilizadores	
		β -isomorfos	β -eutectoides
Al, O, C, N	Zr, Sn	Mo, V, Ta, Nb	Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, H, Si
Tipo de aleación			
Fase α	Fase α/β		Fase β
	Fase Casi- α	Fase Casi- β	

Tabla 2.1: Elementos químicos que promueven la formación de las diferentes fases.

2.1.1.1. Aleación Ti-6Al-4V

En la actualidad existen más de cien aleaciones de titanio distintas. La aleación Ti-6Al-4V es la más utilizada, superando el 50% del total.

Es una aleación de tipo $\alpha+\beta$, dado que presenta los dos estabilizadores principales de las fases α y β (Aluminio y Vanadio respectivamente). La temperatura de servicio adecuada es de 350°C aproximadamente.

En la Tabla 2.2 vienen recogidas las propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V (son datos aproximados, ya que dependen del método por el cual se haya obtenido la aleación, pero sirven para tener una idea orientativa).

Propiedades generales de la aleación Ti-6Al-4V			Comentarios
Propiedades físicas	Densidad [g/cm ³]	4,43	-
Propiedades mecánicas	Dureza Rockwell C	36	-
	Dureza Brinell	334	A partir de Rockwell C
	Dureza Vickers	349	A partir de Rockwell C
	Resistencia mecánica a tracción (Mpa)	950	-
	Limite elástico a tracción (Mpa)	880	-
	Deformación en la rotura	14%	-
	Reducción de área en la rotura	36%	-
	Modulo de elasticidad (Gpa)	113.8	-
	Limite elástico a compresión (Mpa)	970	-
	Coefficiente de poisson	0.342	-
	Tenacidad de fractura (MPa·m ^{1/2})	75	-
	Modulo de rigidez transversal (Gpa)		Modulo G, modulo de corte o modulo de cizalladura
	Resistencia a cortante (Gpa)	550	-
Propiedades eléctricas	Resistividad eléctrica (nΩ·m)	1780	-
Propiedades térmicas	Coefficiente de dilatación térmica lineal (μm/(m·K))	8.6	Valido para rango de temperaturas 20-100°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal (μm/(m·K))	9.2	20-315°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal (μm/(m·K))	9.7	20-650°C
	Calor específico [J/(kg·K)]	526.3	-
	Conductividad térmica [W/(m·K)]	6.7	-
	Punto de fusión (°C)	1604-1660	-
	Temperatura de `solidus` (°C)	1604	-
	Temperatura de `liquidus` (°C)	1660	-
	Temperatura β-`transus` (°C)	980	-

Tabla 2.2: Propiedades de la aleación Ti-6Al-4V. [14]

A continuación se muestra su comportamiento frente a los siguientes aspectos:

- Resistencia a la corrosión: El Ti-6Al-4V, espontáneamente forma una fina capa de TiO_2 al ponerse en contacto con el oxígeno del aire o agua colindante. Esto explica la elevada resistencia a la corrosión. La aleación Ti-6Al-4V se comporta favorablemente frente a soluciones acuosas como agua de mar, ácidos oxidantes y presenta un mal comportamiento frente a ácidos reductores y gases clorados secos.

La aleación Ti-6Al-4V también es susceptible a fragilización por hidrogeno, ya sea por vía catódica o gaseosa, por lo que se debe minimizar la cantidad de hidrógeno durante el procesado. [15,16]

- Resistencia al desgaste: El Ti-6Al-4V y las aleaciones de titanio en general, poseen baja resistencia al desgaste y malas propiedades tribológicas. La estructura HCP de las aleaciones de titanio es responsable de sus altos coeficientes de desgaste. [17]

La gran afinidad del titanio con el oxígeno forma una capa superficial de TiO_2 que provoca la transferencia y adhesión de oxígeno en materiales no metálicos, o lo que es lo mismo, un severo desgaste adhesivo. Por ello estas aleaciones no son las apropiadas para su utilización en aplicaciones abrasivas y con desgaste. [18]

- Resistencia a la oxidación: las aleaciones de titanio, en general, absorben fácilmente el oxígeno, lo que conduce a la oxidación a temperaturas elevadas. Particularmente por encima de 500 °C en contacto con oxígeno propicia la formación de una capa de superficie muy frágil, que afecta gravemente a las propiedades mecánicas de las aleaciones y amenaza con limitar la explotación de tales materiales. Motores aeroespaciales modernos necesitan trabajar a altas temperaturas y por lo

tanto hay una necesidad de innovar nuevos materiales / revestimientos con una mejor resistencia a la oxidación. [19]

2.1.2. Obtención del Titanio

2.1.2.1. Métodos de obtención

Los cuatro principales procesos para la obtención de titanio son: proceso Kroll (el más utilizado), proceso de Hunter, electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida y purificación del titanio mediante descomposición con yodo.

a. Proceso Kroll

El proceso consiste en la reducción del TiCl_4 a unos 800°C , tras ella una destilación del mismo para purificarlo con magnesio molido en el vacío o bajo una atmósfera inerte, y finalmente se trocea el Ti para reducir su tamaño. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro, siendo en la actualidad el método más empleado para ello. [20]

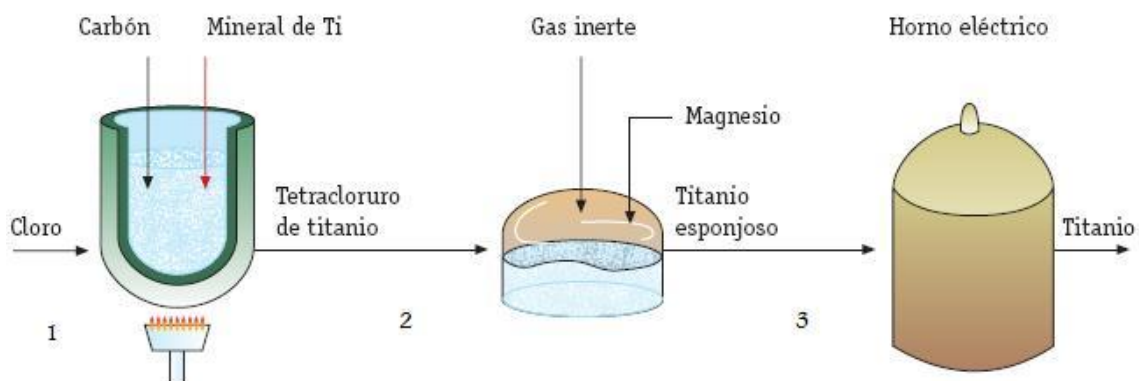


Figura 2.5: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll. [21]

b. Proceso de Hunter

El proceso de Hunter es muy parecido al proceso Kroll con la diferencia de que utiliza sodio en lugar de magnesio para reducir el TiCl_4 .

c. Electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida

Las sales fundidas se han utilizado en la extracción de metales durante más de un siglo. El metal obtenido tiene forma de esponja y debe ser refundido en un horno eléctrico, al vacío o en atmósfera inerte. Desafortunadamente, muy pocos procesos nuevos e innovadores se han desarrollado en los últimos 50 años y actualmente se encuentran en desarrollo. [1,22]

d. Método de Van Arkel-De Boer

Si es necesario obtener titanio más puro se puede emplear el método de Van Arkel-De Boer, sólo aplicable en pequeñas cantidades (a escala de laboratorio). Este método se basa en la reacción de titanio con yodo a una determinada temperatura para dar tetrayoduro de titanio (TiI_4) y su posterior descomposición a una temperatura distinta para volver a dar el metal. [1]

2.1.3. Aplicaciones del titanio y sus aleaciones

Existen variedad de aplicaciones para el Ti y sus aleaciones y se va a hablar de las que se cree que son más importantes, clasificándolas en varios bloques:

- Aplicaciones en la industria aeroespacial:

Tanto el titanio como sus aleaciones se emplean en la construcción aeronáutica para construir forjados estructurales de los aviones, discos de ventilación, álabes y palas de turbinas, ya que poseen elevada fuerza, baja densidad y pueden soportar temperaturas altas. [23]



Figura 2.6: Fuselaje de aviones. [23]

- Aplicaciones biomédicas:

El titanio es un metal biocompatible, ya que los tejidos del organismo toleran su presencia sin ningún tipo de reacción alérgica del sistema inmunitario. Esto, unido a sus buenas propiedades mecánicas, ha hecho posible una gran cantidad de aplicaciones médicas como pueden ser: implantes dentales, componentes de válvulas cardíacas y marcapasos, prótesis de cadera y rodilla, material quirúrgico, etc. Las aleaciones que se emplean en medicina son aquellas que contienen aluminio y vanadio, como por ejemplo la aleación de Ti-6Al-4V, la cual se estudia en el presente proyecto.

Existen varias razones por las que se puede considerar el titanio como un material ideal para implantes endoóseos:

- El titanio es un material inerte, lo cual significa que no se liberan iones que puedan reaccionar con las moléculas orgánicas.

-El titanio se convierte en una superficie sobre la cual crece el hueso y se adhiere el metal, formándose un anclaje rígido. [24]



Figura 2.7: *Implante dental.* [25]

- Aplicaciones en la industria energética:

El titanio es muy utilizado en construcción de sistemas de intercambio térmico, tanto en centrales térmicas eléctricas como nucleares, debido a su alta resistencia mecánica y química. Algunas aleaciones de titanio se utilizan para fabricar componentes como bombas, depósitos, reactores químicos y columnas de fraccionamiento. [23]

- Aplicaciones en la industria de procesos químicos:

Para este campo se utilizan aleaciones de hierro y titanio de alta resistencia a la corrosión, fabricando (al igual que en la industria energética) bombas, depósitos, reactores químicos y columnas de fraccionamiento empleadas en procesos que utilizan agua de mar como refrigerante. De igual manera, el titanio es usado en las unidades de desulfuración de gases encargadas de reducir las emisiones de dióxido de azufre en las centrales térmicas de carbón, donde se utilizan ácidos y soluciones de clorito e hipoclorito. [23]

- Aplicaciones en la industria automovilística:

La industria automovilística es un sector que ha incorporado muy recientemente a su fabricación componentes de titanio, con el fin de aligerar su peso. Un ejemplo de elementos que se están fabricando de titanio son los muelles (ya que se mejora la calidad de la suspensión) y las bielas. [23]

- Aplicaciones en la industria militar:

El titanio se utiliza en la industria militar como material de blindaje, en la carrocería de vehículos ligeros, en la construcción de submarinos nucleares y en la fabricación de misiles. [23]

- Aplicaciones en la construcción naval:

Gracias a su resistencia a la corrosión, el titanio se emplea regularmente en lugares donde existe contacto con agua salada, la industria naval lo utiliza para fabricar hélices, ejes de timón, cascos de cámaras de presión submarina, componentes de botes salvavidas, así como plataformas petrolíferas, intercambiadores de calor y condensadores. [23]

- Aplicaciones en la industria relojera:

En muchas ocasiones se utiliza el titanio y sus aleaciones para la fabricación de relojes con el fin de aligerar su peso y protegerlos de la corrosión. La parte que se suele fabricar de titanio suele ser la caja del reloj e incluso en ocasiones las corras de sujeción. [23]

- Aplicaciones en instrumentos deportivos:

Actualmente, y gracias a su dureza y resistencia, se producen diferentes artículos de consumo deportivo, entre los más destacados están los palos de golf, bicicletas y cañas de pescar.

Otras aplicaciones del titanio pueden verse en la arquitectura; arquitectos japoneses han utilizado titanio como material de construcción desde hace algún tiempo. Un ejemplo de ello es el techo del Acuario Municipal de Kobe, que utiliza aproximadamente 11 toneladas de titanio que, siendo más costoso que el acero inoxidable, se considera rentable en las estructuras construidas en las zonas tropicales y otras áreas, donde los edificios están expuestos a fuertes y calientes vientos marítimos, teniendo que soportar ambientes relativamente más corrosivos que en otras zonas. [23]

2.2. PULVIMETALURGIA

La pulvimetalurgia (P/M) puede ser definida como el estudio del procesado de polvo, tanto metálico como cerámico, empezando por la producción del polvo mismo, pasando a su caracterización para llegar a la obtención de un producto macizo con una forma específica. El proceso de producción de un polvo determina la morfología, las propiedades y la estructura del polvo que a su vez influye en todas las etapas del proceso de P/M. [26]

La P/M representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio debido a que, tradicionalmente, el mayor consumidor de titanio ha sido la industria aeronáutica, que ha desarrollado materiales con un alto grado de fiabilidad que es más difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos.

Además, el alto coste de los polvos de titanio disponibles actualmente, restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica. Del conjunto de la industria pulvimetalúrgica, sólo algunas empresas fabrican componentes de titanio, debido fundamentalmente al alto coste del material, a la falta de familiaridad de los diseñadores con el titanio y a la necesidad de instalaciones específicas para su procesado. [27]

2.2.1. Obtención de polvos

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas, ya sea prensado y sinterización, inyección de polvos, compactación isostática en caliente, etc. [28] Además, los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad constante del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología, pueden influir notablemente en el procesado del material y en las propiedades finales de los materiales sinterizados.

Existen varios métodos para la obtención de polvos: [29]

➤ *Mecánicos*: es el más utilizado para fabricar polvo de titanio. El titanio tiene que pasar por una serie de molinos para ser triturado y se obtienen partículas con unas dimensiones aproximadas de 1 a 100 micras.

➤ *Químicos*: condensación, precipitación y reducción de óxidos son algunos de los principales métodos químicos para obtener polvos de titanio químicamente. La calidad de los polvos es muy pura y son muy finos y redondeados.

➤ *Electroquímicos*: los métodos principales son pirolisis, electrolítico y reducción de sólidos. Después de la aplicación de estos métodos se obtiene una pasta que finalmente hay que triturar para obtener el polvo.

➤ *Atomización*: Es el proceso de obtención de polvo más importante. El metal en estado líquido pasa por una corriente de gas o agua a presión y posteriormente se enfría antes de que entren en contacto unas partículas con otras o con alguna superficie.

▪ *Atomización con gas*: se somete al metal fundido al impacto de fuertes golpes de gas (generalmente aire, nitrógeno o argón).

- Atomización con líquido: se somete al metal fundido al impacto de fuertes golpes de líquido (generalmente agua).

Cambiando los diferentes parámetros del proceso es posible controlar el tamaño de las partículas que se van a obtener.

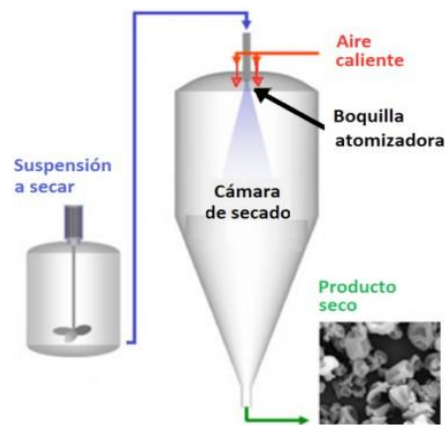


Figura 2.8: Esquema del proceso de atomización de un metal con agua. [30]

El polvo producido por la técnica de atomización con gas es esférico y el tamaño de las partículas depende de los compuestos, pero suele estar en el rango 100 μ m – 500 μ m.

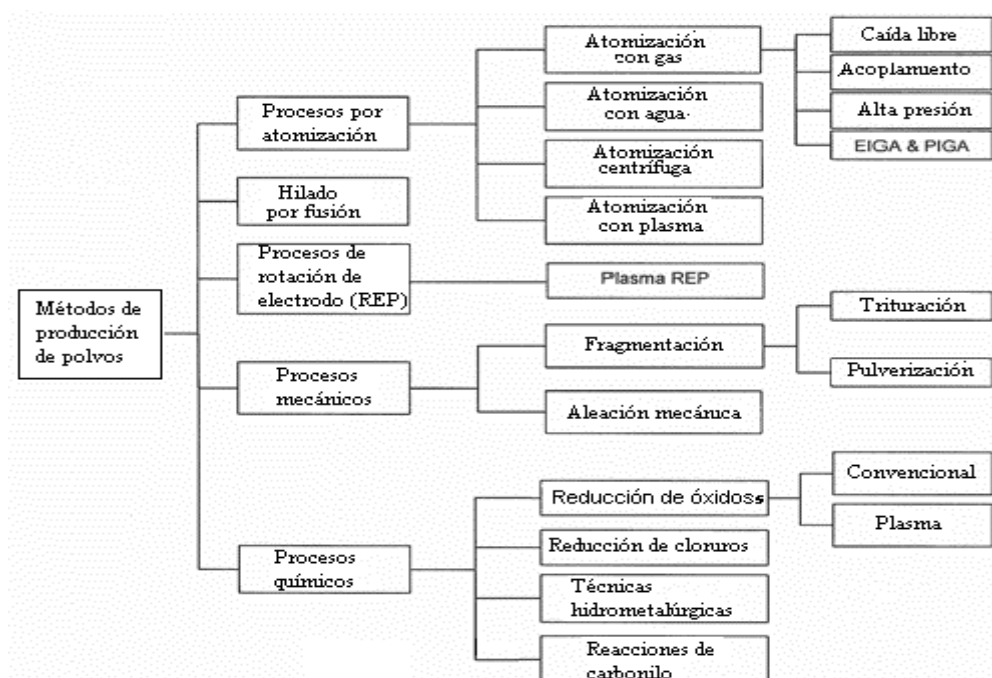


Figura 2.9: Esquema de tipos de procesos de obtención de polvos. [31]

2.2.1.1 Obtención de polvos de titanio [27]

Dependiendo del método de obtención, los polvos de titanio se clasifican principalmente en: partículas de titanio esponja, polvo hidrurado-dehidrurado (HDH), polvos atomizados en gas, y polvos electrolíticos.

El polvo de titanio esponja se obtiene de la molienda hecha a partir de lo obtenido en el proceso Kroll. La principal desventaja del polvo obtenido en este proceso es que normalmente presenta contenidos de sales residuales (cloruros) que inhiben la completa densificación del material.

El polvo HDH suele tener mayor pureza que el polvo esponja. Este se consigue fragilizando con hidrógeno para facilitar la obtención de polvo y posteriormente se realiza una eliminación del hidrogeno en condiciones de vacío. Además del titanio elemental, también existen polvos prealeados de titanio obtenidos mediante el proceso HDH.

El polvo de titanio atomizado, al igual que el HDH, puede ser titanio puro o prealeado. El polvo que se obtiene atomizando el metal con un gas noble es esférico y no es recomendable para el prensado en frío, aunque si es recomendable para el moldeo por inyección y para el prensado isostático en caliente (*'Hot Isostatic Pressing'*, HIP).

El polvo electrolítico está en fase de desarrollo. Estos procesos nos permiten introducir elementos aleantes muy diferentes al titanio ya que no se producen segregaciones. Las composiciones obtenidas con este proceso no son alcanzables con las otras técnicas de obtención.

2.2.2. Mezclado

En esta etapa se hace homogéneo el conjunto de polvos para después pasar a la fabricación. El homogenizado se realiza tanto si se trata de un único material o una mezcla de ellos, con el fin de evitar cualquier tipo de separación entre partículas.

El lubricante también juega un papel importante en esta fase, ya que su uso permite reducir al mínimo el desgaste de los troqueles y la fricción entre las superficies de moldes y partículas de polvo durante la compactación. El tiempo de mezcla dependerá de los resultados deseados, y se debe prevenir un sobremezclado, para impedir que el tamaño de las partículas disminuya y que éstas se endurezcan. [31]

2.2.3 Compactación

En la actualidad los dos métodos para compactar polvos mas utilizados son la compactación uniaxial y la compactación isostática.

- Compactación uniaxial:

El fin de la compactación es convertir los polvos de metal en una muestra con una forma determinada ejerciendo una presión y esta debe tener una resistencia en verde suficiente para poder ser manipulada sin fracturarse. [32]

El proceso a seguir es llenar la cavidad con la cantidad de polvo que necesitamos para la pieza, ejercer la presión adecuada y a continuación la pieza compactada es expulsada de la matriz. Todo esto se realiza a temperatura ambiente y la presión que se aplica depende de la densidad que se quiera en la pieza, así como de las propiedades del polvo que utilizamos. [33] La relación entre la longitud y el diámetro se mantiene baja para evitar las variaciones sustanciales en la densidad.

Hay que tener en cuenta la variación dimensional que se producirá posteriormente durante la sinterización.

La siguiente figura muestra un esquema de las etapas de la compactación uniaxial que es la que se ha realizado en este proyecto.

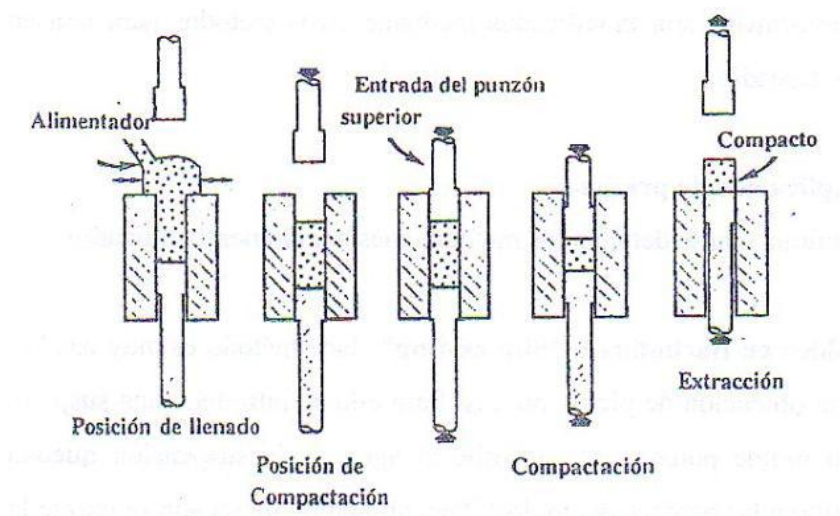


Figura 2.10: Etapas de compactación uniaxial. [33]

- Compactación isostática:

En este proceso de compactación la presión en los punzones de la matriz la realiza un fluido. Este método puede realizarse tanto en frío como en caliente.

a) *Prensado isostático en frío ('Cold Isostatic Pressing' CIP)*. Este método de prensado se realiza encerrando herméticamente el polvo del metal o aleación en moldes elásticos típicamente de goma, látex o PVC, y se les aplica una presión hidrostática mediante un fluido que suele ser agua o aceite. Este método nos permite realizar piezas con una relación longitud/diámetro mayor que el método de compactación uniaxial, además que las piezas en verde obtenidas tienen propiedades uniformes e isotropas. Este método se suele emplear para la producción por compactación de piezas cerámicas. [34]

b) *Prensado isostático en caliente (HIP)*. Con este método se realiza la compactación y el sinterizado en una única etapa. El polvo se encierra herméticamente en un recipiente de cristal y después se le aplica la presión y la alta temperatura. Al igual que en la compactación en frío, los productos obtenidos por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas. Este proceso se caracteriza por conseguir una densidad en muchos casos superior al 99% de la densidad teórica del material completamente denso. [33]

2.2.4 Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico realizado a temperatura inferior del punto de fusión del componente principal, buscando aumentar la densificación del material proporcionando la resistencia y dimensión final de la misma. La etapa de la sinterización es una etapa crítica para el proceso

de la metalurgia de polvos. Es aquí en donde la pieza adquiere la resistencia para realizar su función ingenieril, para la cual se ha fabricado.

El proceso debe realizarse en atmósfera protectora, como por ejemplo en vacío, para conseguir evitar la oxidación del material y otras reacciones no deseadas en el proceso.

Existen varias etapas en la sinterización pero se van a resumir en tres: [35]

- En la primera, se produce una formación de cuellos entre partículas y una pequeña densificación, a la vez que se redondean los poros por el mayor número de contactos.

- En la segunda se produce una mayor densificación y aparecen los primeros poros aislados.

- En la tercera se consolida aun más la densificación y se ultima la esferificación de los poros cada vez mas aislados.

Las principales etapas de transporte que se producen durante la sinterización son: difusión en superficie y volumen, evaporación-condensación, fluencia viscosa.

2.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES Y OXIDACIÓN

2.3.1. Tratamientos de recubrimientos generales

Las técnicas empleadas para recubrir son muy numerosas. En este proyecto se hará referencia sólo a algunas de ellas, bien por considerarse importantes, o bien, por considerarse que tienen una mayor relación con el tratamiento de recubrimiento utilizado en este proyecto. La selección del proceso de recubrimiento depende del diseño del componente y de su aplicación.

a. Recubrimientos por Proyección Térmica. [36]

Uno de los recubrimientos existentes para recubrir materiales consiste en proyectar el material que utilizamos para recubrir, calentado por encima de su temperatura de fusión, mediante una corriente de gas o agua a presión proyectando las pequeñas gotas generadas sobre el sustrato. Con este procedimiento se pueden obtener diferentes espesores de recubrimiento, y además se puede utilizar cualquier material que se pueda fundir sin descomponerse para recubrir la muestra. A este procedimiento se le llama 'Thermal Spray'.

b. Deposición Física de Vapor ('Physical Vapor Deposition', PVD). [37]

En esta técnica se calienta y se vaporiza el material que utilizamos para recubrir, que inicialmente puede estar en estado sólido o líquido, y después se deposita sobre el sustrato por procesos físicos en forma de iones, átomos o moléculas sin que exista ninguna reacción química. El material de recubrimiento condensa en el sustrato y forma la capa que queremos conseguir. Así se pueden conseguir espesores desde unos pocos nanómetros hasta cientos o miles de nanómetros.

c. Deposición Química de Vapor ('Chemical Vapor Deposition', CVD). [38]

Este proceso es muy similar anterior con la diferencia de que la deposición del material que utilizamos para recubrir se deposita por medio de reacciones químicas (pirolisis, hidrólisis, carburación y nitruración). El sustrato se calienta en una cámara en la cual hay un componente volátil (material que utilizamos para recubrir) dando lugar a la reacción química y formando el revestimiento deseado.

d. Recubrimientos por Difusión.

Los recubrimientos difusivos ('diffusion coatings') se caracterizan porque se recubre el sustrato y se aplica calor al conjunto.

En estos recubrimientos el material se suele depositar de las siguientes maneras:

-Calentando el sustrato en una atmósfera inerte en presencia del polvo a recubrir (difusión estado-sólido).

-Calentándolo en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste (*'out-of-contact gas-phase deposition'*). [39]

e. *'Pack cementation'*.

Este método es muy utilizado y es un caso particular de recubrimiento difusivo (difusión estado sólido). Este método consiste en sumergir el material a recubrir con una mezcla de un activador halogenado (por ejemplo el KBF_4) y un componente inerte (por ejemplo la alúmina Al_2O_3).

Para que el recubrimiento y el sustrato reaccionen deben darse unas condiciones específicas (atmósfera inerte o de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 900°C y 1200°C), y después comienzan a formarse unos gases precursores que seguidamente dan lugar al proceso difusivo-deposición química de los elementos involucrados sobre el sustrato. [40]

Las etapas que suceden en el proceso *'pack cementation'* se enumeran a continuación: [41]

- 1) Generación de gases precursores en presencia del material que recubre.
- 2) Absorción de los gases precursores por el sustrato.
- 3) Descomposición de los gases precursores.
- 4) Alternancia de dos pasos consecutivos:
 - a) Difusión de átomos (o iones) de la superficie del sustrato y del resto de sustancias reactantes.

b) Transformación química de los átomos, formándose el recubrimiento gracias a la participación de los átomos que proceden de la parte superficial del sustrato y del resto de componentes.

f. Implantación iónica.

La implantación iónica consiste en el bombardeo de un material sólido (sustrato) con átomos ionizados de media-alta energía.

Con este método, se puede alea la capa superficial de prácticamente cualquier especie elemental que forme el sustrato. Esta aleación superficial se puede realizar con independencia de criterios termodinámicos tales como la solubilidad y la difusividad; Estas ventajas, junto con la posibilidad adicional de ser un proceso a baja temperatura, han impulsado la utilización de este método en las aplicaciones en las que las limitaciones de los cambios dimensionales y la posible pérdida de capas de los revestimientos convencionales son una preocupación. [39]

2.3.2. Tratamientos superficiales sobre aleaciones de titanio y efecto halógeno.

El efecto halógeno consiste en mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura mediante la inserción de pequeñas cantidades de elementos halógenos (flúor, cloro, bromo y yodo) en la superficie del sustrato.

Existen una gran cantidad de estudios sobre cómo mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura en titanio, aleaciones de titanio, y compuestos intermetálicos de titanio, realizando una serie de tratamientos superficiales para conseguir dicha mejora. La mayor parte de los tratamientos que se llevan a cabo se hacen mediante las técnicas de revestimiento por recubrimiento, [42] el método 'pack cementation' en TiAl, o mediante revestimientos térmicos cerámicos con spray de plasma. Sin embargo, y dado que algunos no son lo suficientemente efectivos por la

mala adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, [43] se va a realizar un tratamiento superficial con el objetivo de observar y aprovechar las ventajas del efecto halógeno.

Recientes investigaciones sobre aleaciones γ -TiAl [46] explican que la resistencia a la oxidación puede ser mejorada a través de microaleaciones superficiales con halógenos. Dichas investigaciones muestran que cuando hay implantación de un halógeno se forma una capa de óxido (con cinética lenta) constituida únicamente por Al_2O_3 , mientras que cuando no hay implantación de halógeno, se forma una capa de óxidos mixta (con cinética rápida), constituida por TiO_2 y por Al_2O_3 .

Estas pequeñas cantidades de halógenos hacen que se active un mecanismo de oxidación selectiva del aluminio en la interfase metal-óxido, y promueven que se formen selectivamente unos halogenuros gaseosos de aluminio (AlX (gas), siendo X un halógeno) a una temperatura superior a 700°C , los cuales se oxidan para dar Al_2O_3 mientras que se produce un proceso difusivo hacia el exterior, de tal forma que se forma una capa superficial de Al_2O_3 que protege para que no se oxide el sustrato. [44, 45]

2.3.3 Oxidación de materiales

La velocidad a la que un metal o aleación se oxida depende de varios factores como su composición, su superficie real de contacto con la atmósfera que oxida respecto al área geométrica total de la muestra, la temperatura, la composición del gas y la naturaleza del ciclo de oxidación. [36]

Se suelen emplear graficas que representan la variación de masa por unidad de superficie con respecto del tiempo que han estado expuestas a la oxidación. Estas graficas nos ayudan de manera importante para deducir el comportamiento a la oxidación de la muestras.

Los estudios sobre este tema afirman que cuanto menor sea la variación de masa con el tiempo, mejor comportamiento a la oxidación estará teniendo la muestra en cuestión. [47]

a) *Ensayos de oxidación.*

En la fase experimental se suelen utilizar generalmente dos procesos distintos de oxidación: ensayos isotérmicos y ensayos cíclicos.

➤ En los **ensayos isotérmicos**, se mide o bien el crecimiento del espesor de la capa de óxido (ver Figura 2.11) o bien el cambio en el peso de las muestras a oxidar en función del tiempo de exposición a la atmosfera oxidante a diferentes temperaturas.

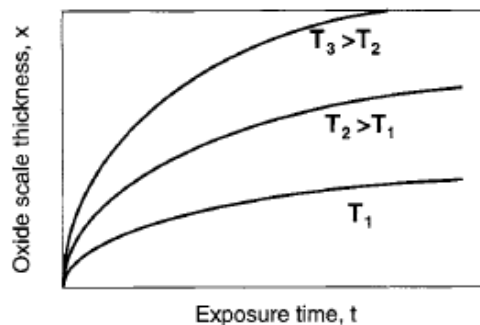


Figura 2.11: Variación del espesor de la capa oxidada en función de la temperatura y del tiempo.

➤ Los **ensayos cíclicos** combinan temporalmente que las muestras estén dentro de un horno con atmosfera oxidante un tiempo y fuera del horno otro tiempo haciendo esto hasta que se complete el ensayo. [36]

b) *Cinéticas de oxidación.*

Los medios por los cuales los reactivos penetran en la capa de óxido son una parte fundamental en los procesos de oxidación y en la cinética de oxidación a alta temperatura.

La cinética de estos procesos nos mide la velocidad de oxidación en función de la temperatura y la composición de la aleación. Las reacciones por las que un metal o aleación se oxida a alta temperatura siguen una serie de pasos los cuales se van a enumerar:

- 1) Adsorción de un componente gaseoso.
- 2) Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
- 3) Nucleación y crecimiento de cristales.
- 4) Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra.

Los factores más importantes que intervienen en un proceso de oxidación son: temperatura, presión, gas, pureza del gas, velocidad de flujo del gas, pureza del metal, acabado de la superficie, etc. [48]

Las curvas teóricas elementales que sigue un proceso de oxidación a altas temperaturas son las representadas en la Figura 2.12; No obstante, en la práctica se dan a menudo modelos cinéticos más complejos, o bien, combinaciones de los modelos teóricos anteriores.

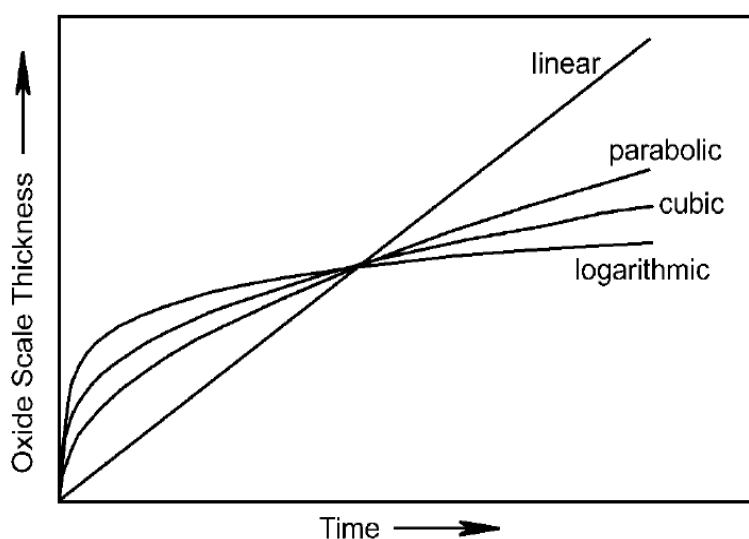


Figura 2.12: Representación esquemática de las diferentes leyes teóricas de crecimiento de capas de óxido.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. FABRICACIÓN

Todos los procedimientos han sido realizados en el laboratorio del Dpto. de Ciencias e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid. Para realizar este proyecto utilizamos muestras de Ti-6Al-4V cilíndricas que se han fabricado a partir de polvos prealeados y muestras laminadas ambas con composición con composición Ti, 6% de Al en peso y 4% de V en peso aproximadamente. Las medidas aproximadas de las muestras se pueden observar en la figura 3.1.

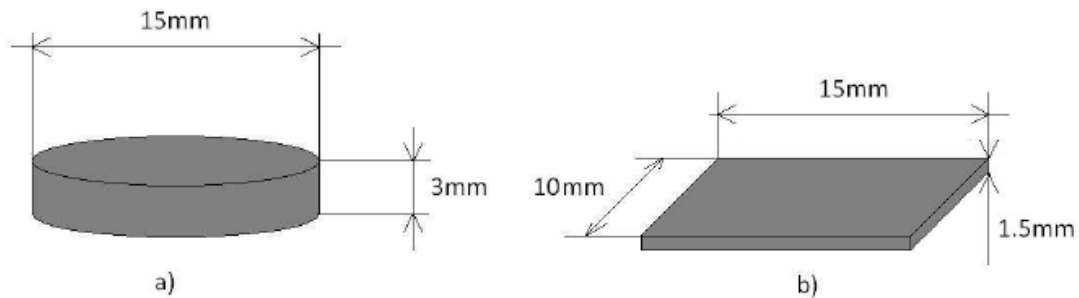


Figura 3.1: a) Muestra pulvimetalúrgica cilíndrica, b) Muestra laminada

Para la fabricación de las muestras pulvimetalúrgicas se han utilizado aproximadamente 2 gramos de polvo de la aleación y han sido compactados mediante una prensa neumática a una presión aproximada de 600 Mpa, estando la matriz y el punzón de la prensa lubricados previamente con estearato de zinc.



Figura 3.2: a) prensa neumática, b) utillaje, c) pedal accionador.

3.2. SINTERIZACIÓN

La sinterización ha sido realizada en un horno de alto vacío a una presión de $2 \cdot 10^{-5}$ milibares durante un tiempo de 120 minutos a 1200°C con una ratio de ascenso y descenso de $5^{\circ}/\text{minuto}$ desde y hasta la temperatura ambiente.



Figura 3.3: Horno de alto vacío.

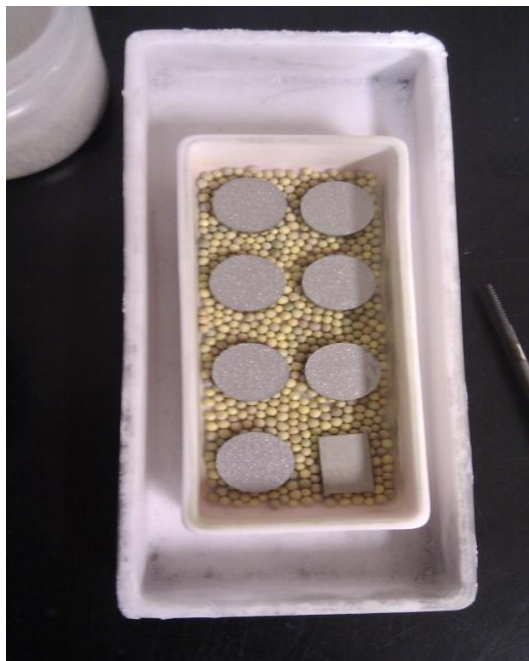


Figura 3.4: Muestras en barquillas sinterizadas.

3.3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

El análisis termodinámico se ha realizado en el software THERMOCALC para determinar la temperatura a la que se iba a realizar el tratamiento y la cantidad de KBF_4 que debía ponerse en dicho tratamiento.

3.4. TRATAMIENTO DE RECUBRIMIENTO

Una vez realizados los estudios termodinámicos para definir la composición óptima para la realización de los tratamientos termoquímicos se procedió a la mezcla de KBF_4 con Al_2O_3 en la túbula durante 30 minutos y después se puso cubriendo las muestras en un horno con atmosfera de Argón durante un periodo determinado representado por la figura 3.5. Los ensayos que se han realizado son:

- Muestras tratadas térmicamente a 1050°C .
- Muestras tratadas térmicamente a 200°C en presencia de KBF_4 .
- Muestras tratadas térmicamente a 950°C en presencia de KBF_4 .

- Muestras tratadas térmicamente a 1050°C en presencia de KBF_4 .
- Laminadas tratadas térmicamente a 1050°C en presencia de KBF_4 .
- Laminadas tratadas térmicamente a 950°C en presencia de KBF_4 .
- Laminadas tratadas térmicamente a 200°C en presencia de KBF_4 .
- Laminadas tratadas térmicamente a 1050°C.

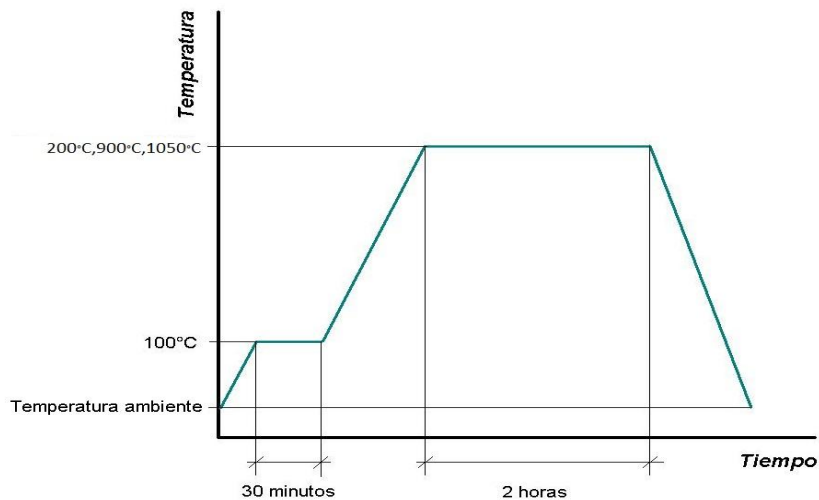


Figura 3.5: Curva representativa del tratamiento de recubrimiento.

El horno que se ha utilizado para realizar el tratamiento se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6: Horno utilizado para tratamiento de recubrimiento.

3.5. OXIDACIÓN

Los ensayos de oxidación se realizaron introduciendo las muestras en una mufla (mostrada en la Figura 3.7) a 600°C durante 300h en atmosfera de aire estático. No solo se introdujeron las muestras tratadas térmicamente en presencia de KBF_4 sino que también se introdujeron unas sin tratar para realizar una comparativa de ambas una vez terminado el proceso.

Durante este ensayo de oxidación, la superficie de las muestras en contacto con la atmosfera oxidante debe ser lo mayor posible y se utilizó una barquilla con separadores de alambre, de manera que las muestras se pudieran sujetar dentro de la mufla y que no entraran en contacto unas muestras con otras.

Durante el tratamiento de oxidación se fueron sacando muestras a distintos tiempos para medir la variación de masa en una microbalanza con precisión de 0.0001gr. Estos tiempos fueron: 12 horas de tratamiento, 24 horas de tratamiento, 48 horas de tratamiento, 150 horas de tratamiento y, por último, 300 horas de tratamiento (final del tratamiento).

Durante este tratamiento no se han tenido en cuenta las variaciones dimensionales ya que se tomaron como referencia las dimensiones geométricas iniciales (a 0 horas, es decir, antes de iniciar el tratamiento de oxidación), lo que viene siendo habitual en este tipo de ensayos.



Figura 3.7: Mufla para tratamiento de oxidación.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

La caracterización de las muestras se ha realizado con dos métodos que se explican a continuación:

3.6.1 Caracterización mediante Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con un equipo PHILIPS X-PERT, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40kV y una corriente de 40mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) fue entre 20° y 100° , utilizando pasos de 0.005° .

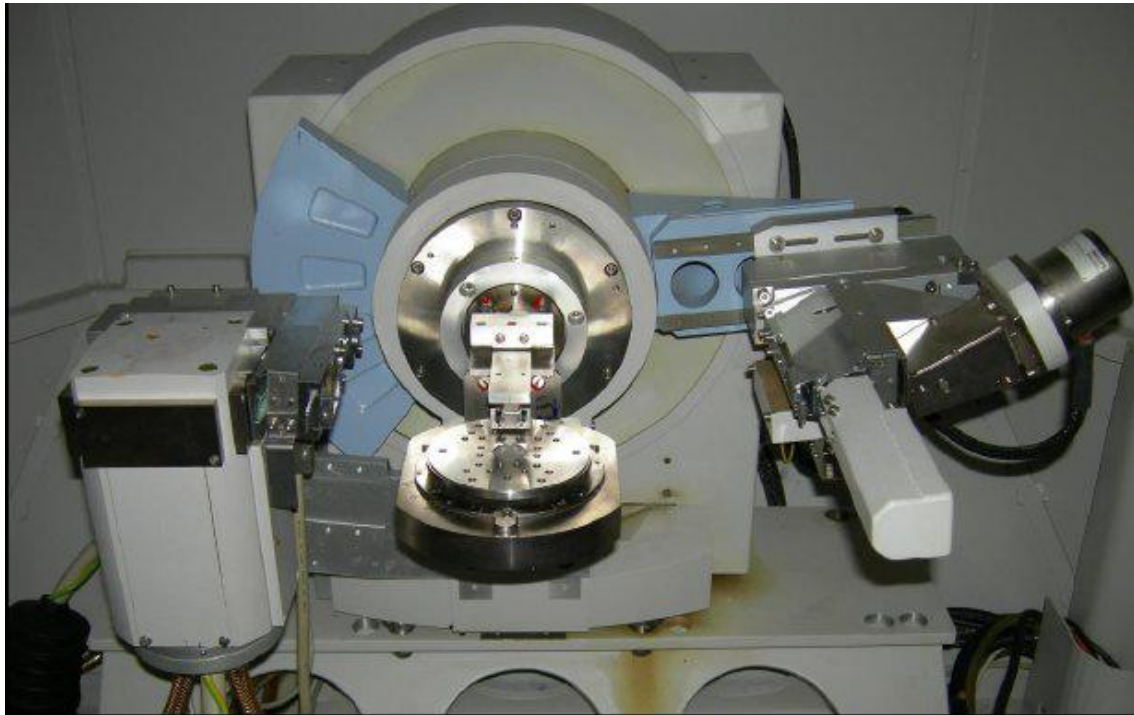


Figura 3.8: Equipo de Rayos X.

3.6.2 Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM)

Antes de realizar el análisis hubo que preparar las muestras mediante un proceso metalográfico que se describe a continuación.

En primer lugar, es necesario aplicar un recubrimiento protector a las muestras para evitar el desprendimiento de las capas superficiales formadas con anterioridad al realizar el corte transversal; se protegió cada muestra con una capa metálica de cobre depositada mediante técnicas electrolíticas. Para conseguir una capa protectora firme y bien adherida, fue necesario realizar los siguientes pasos:

- Los sustratos se recubrieron con oro, mediante la técnica de bombardeo iónico, para mejorar su conductividad eléctrica y así favorecer el depósito metálico posterior de cobre sobre los sustratos.

- Posteriormente, se recubrieron los sustratos con cobre mediante electrólisis; el electrolito fue una disolución de CuSO_4 (22 gramos) + H_2SO_4 (3.3ml) + H_2O (hasta conseguir 100 ml totales de disolución). Se utilizó una placa de cobre como ánodo y en el cátodo se colocaron los sustratos (uno por uno) sobre los que se quería depositar el cobre. Se hizo pasar una corriente continua de 100mA durante aproximadamente media hora.

3.6.3. Preparación metalográfica

Una vez hecho el recubrimiento, las muestras estaban preparadas para ser cortadas transversalmente. Después de ser cortadas, las mitades de las muestras resultantes fueron embutidas en frío con resina conductora.

Seguidamente se procedió al desbaste de las muestras en varias fases, utilizando primero lijas con partículas de carburo de silicio de tamaño de grano elevado para un desbaste basto, para posteriormente utilizar lijas con partículas de pequeño tamaño para obtener un desbaste más fino. Los tamaños utilizados fueron 400, 600, 800 y 1000. Posteriormente se realizó un pulido de la muestra con una mezcla de polvo de alúmina (Al_2O_3) de $1\mu\text{m}$ y agua para conseguir la superficie óptima para visualizar después las muestras en el SEM.

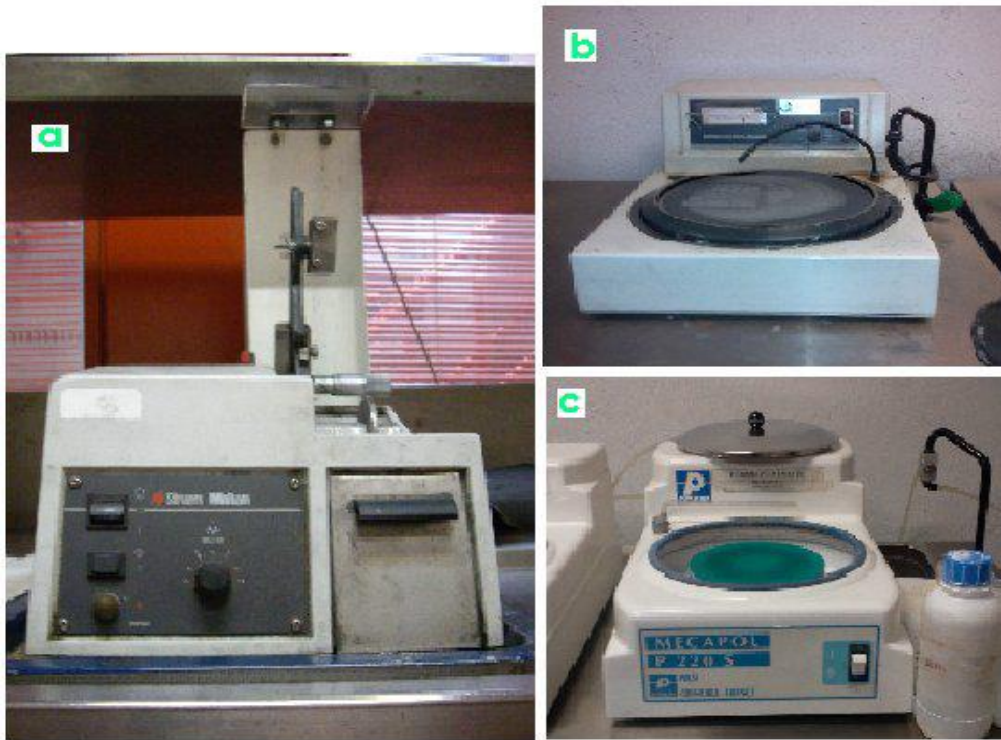


Figura 3.9: Equipo para preparación metalográfica

Una vez realizada la preparación metalográfica las muestras estaban listas para analizar en el SEM.

El equipo SEM empleado ha sido un equipo PHILLIPS XL - 30 con EDAX integrado. Se realizaron microanálisis utilizando energía dispersiva de rayos-X (EDS) a un voltaje de unos 15kV.

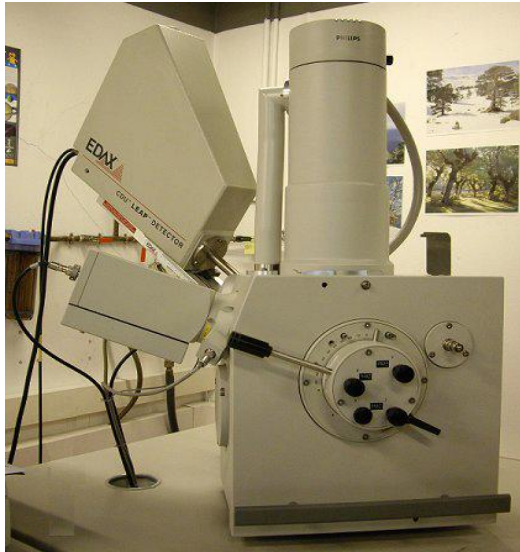


Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de la experimentación se ha obtenido a partir de los siguientes análisis de resultados:

4.1. SIMULACIÓN TERMODINAMICA

Previamente a la realización de los experimentos se realizaron estudios termodinámicos para simular las condiciones experimentales y los posibles resultados de las fases que se obtienen con el tratamiento a realizar.

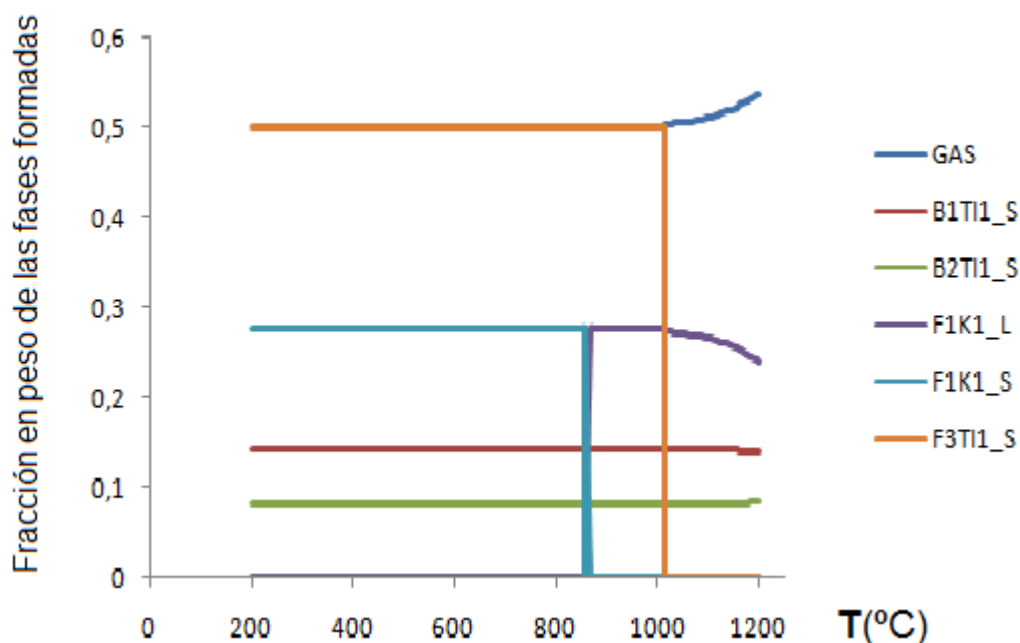


Figura 4.1: Fracción en peso de las fases formadas a partir de Ti y KBF₄ al 3% en peso, en función de la temperatura.

En la figura 4.1 se pueden observar las diferentes fases formadas en el equilibrio en función de la temperatura en un rango de 200°C a 1200°C. El equilibrio se ha simulado teniendo en cuenta que el sustrato es Ti y el recubrimiento KBF₄. La fase gaseosa, tiene gran importancia debido a que

contribuye a la halogenación superficial. Las fases formadas por Ti y B mantienen su fracción en peso constante a lo largo de todo el rango de temperaturas.

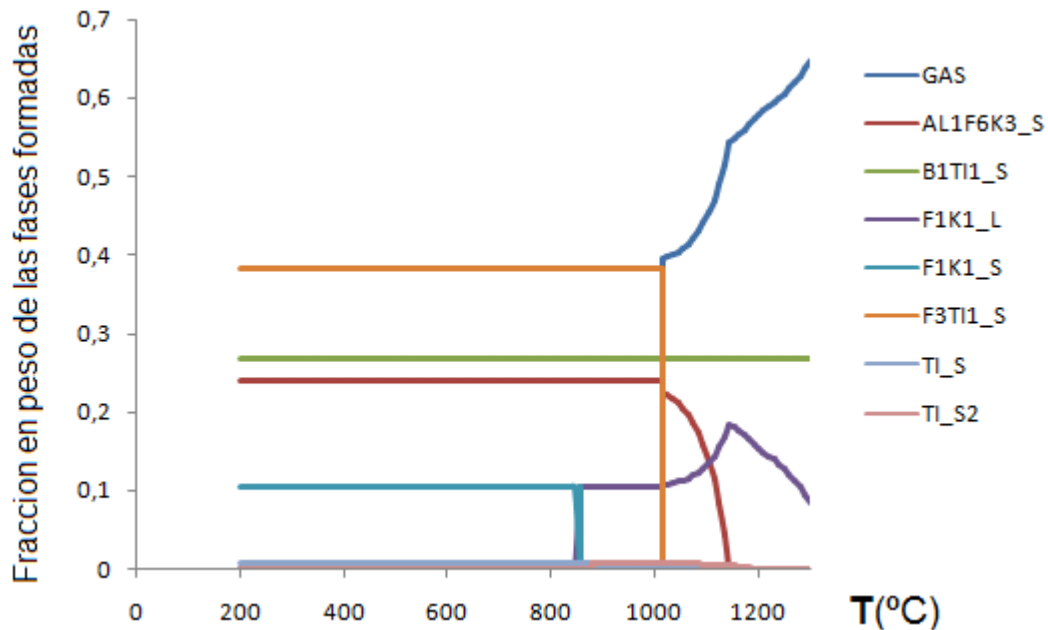


Figura 4.2: Fracción en peso de las fases formadas a partir de TiAl y KBF_4 al 3% en peso, en función de la temperatura

La figura 4.2 muestra el resultado de una simulación de equilibrio teniendo en cuenta que el sustrato contiene 6% en peso de Al y que el contenido del KBF_4 durante el tratamiento termoquímico es del 3% para un rango de temperaturas de 200°C a 1200°C. Se puede ver la formación de $\text{Ti}\beta$ y la desaparición del $\text{Ti}\alpha$ a unos 870°C cercanos a la temperatura de transición alotrópica, ya que a esa temperatura se produce un cambio microestructural. También es llamativo que tras la desaparición de TiF_3 , se forman unos gases a temperatura aproximada de 1015°C, que pueden influenciar en el tratamiento de halogenación superficial de las muestras ya que son parte fundamental en el proceso.

Otras fases formadas no son tan relevantes, ya que las fracciones en peso que corresponden a estas permanecen constantes casi para todo el rango de temperaturas. Teniendo en cuenta estos resultados se eligieron las temperaturas de 200°C, 950°C, y 1050°C que corresponden a las distintas zonas observadas en los diagramas de estado en las que se observa un cambio en la composición de las fases formadas.

4.2. RESISTENCIA DE OXIDACIÓN

Las curvas de oxidación que se muestran a continuación nos dan unos resultados del aumento de masa con el tiempo a temperatura constante de 600°C y por consiguiente del comportamiento a la oxidación que es el objetivo principal de este proyecto.

4.2.1. Curva de ganancia de masa durante oxidación a 600°C en aire de muestras tratadas termoquímicamente a 1050°C.

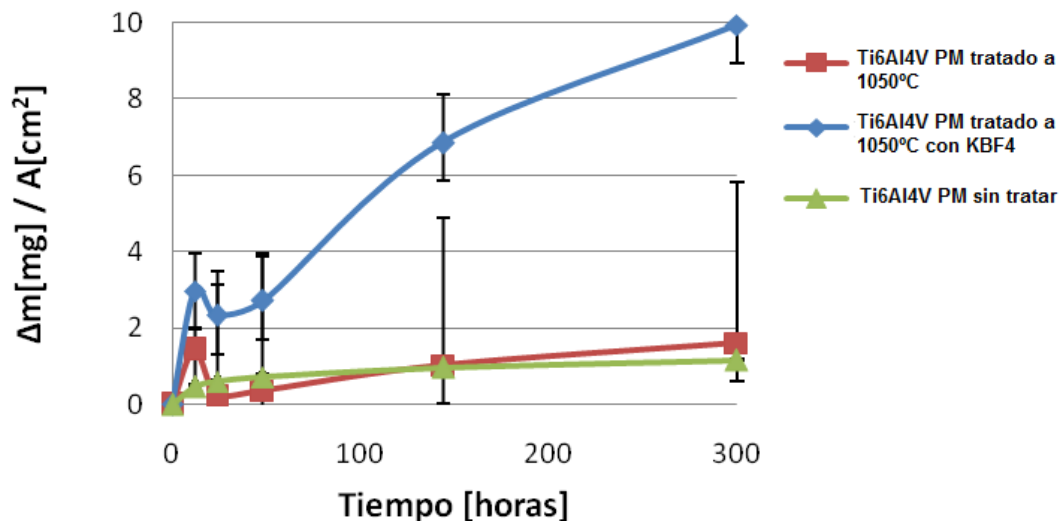


Figura 4.3: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 1050°C (tanto en presencia de KBF₄ como

sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar

Como muestra la figura 4.3 tanto los sustratos tratados con KBF_4 como los que no lo están tienen un mal comportamiento a la oxidación evidente por la gran ganancia de peso que han sufrido.

La muestra que peor se ha comportado ha sido la que fue tratada en presencia de KBF_4 , ya que ha sido la que mayor ganancia de peso ha tenido. Es la muestra que más se ha oxidado con respecto a las otras.

La ganancia de peso de la muestra con KBF_4 es de 9.94 mg/cm^2 , mientras que la ganancia de peso respecto al área de la muestra sin KBF_4 es de $1,61 \text{ mg/cm}^2$, y de la muestra sinterizada es de $1,17 \text{ mg/cm}^2$. Con estos datos se puede ver que el tratamiento en presencia de KBF_4 no ha sido nada beneficioso para la temperatura de 1050°C .

A la vista de estos resultados se puede resaltar que el tratamiento térmico a 1050°C en presencia y ausencia de KBF_4 previo al tratamiento de oxidación, no ha resultado beneficioso puesto que se ha producido un aumento de masa significativo, el cual resulta perjudicial para la resistencia a la oxidación.

4.2.2. Curva de ganancia de masa durante oxidación a 600°C en aire de muestras tratadas termoquímicamente a 950°C

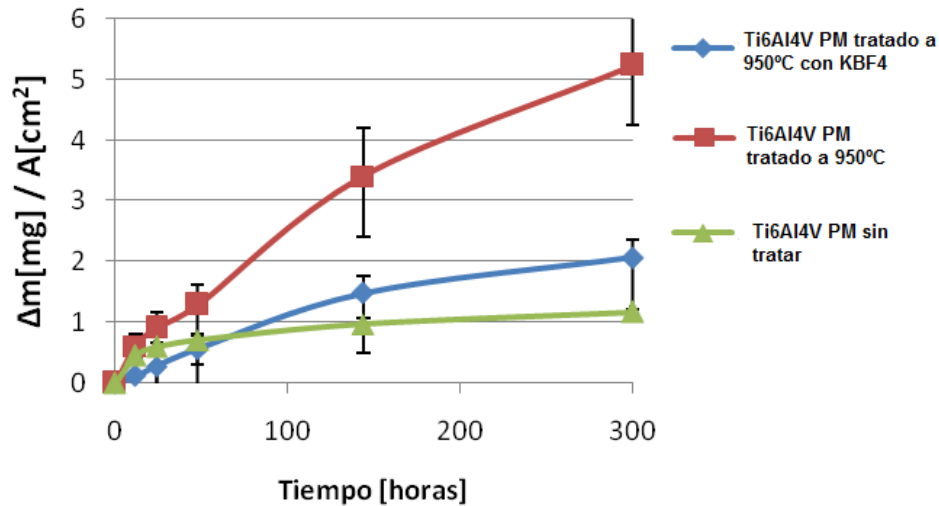


Figura 4.4: curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 950°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar.

Como muestra la figura 4.4, el sustrato que ha recibido el tratamiento con KBF_4 se comporta mejor a temperatura 950°C que a 1050°C, teniendo menor ganancia de peso, pero aun así la muestra del sustrato sin tratar se comporta mejor frente a la oxidación, evidenciado por su menor ganancia de peso.

La muestra que peor se comporta frente a la oxidación es la muestra tratada térmicamente a 950°C sin presencia de KBF_4 puesto que ha sido la que mayor ganancia de peso ha tenido.

El aumento de peso de estas muestras después de oxidación durante 300 horas a 600°C en aire ha sido de 2.06 mg/cm² de la muestra tratada a 950°C en presencia de KBF_4 , de 5,24 mg/cm² de la muestra tratada a 950°C

sin presencia de KBF_4 , y de 1.17 mg/cm^2 de la muestra que no ha sido tratada.

A la vista de estos resultados podemos destacar que el tratamiento a 950°C en ausencia de KBF_4 resulta perjudicial para la resistencia a la corrosión, y el tratamiento realizado a 950°C en presencia de KBF_4 resulta beneficioso puesto que no experimenta una ganancia de masa considerable aunque se observa que al principio del tratamiento se produce un desprendimiento de la capa de oxido.

4.2.3. Curva de ganancia de masa durante oxidación a 600°C en aire de muestras tratadas termoquímicamente a 200°C

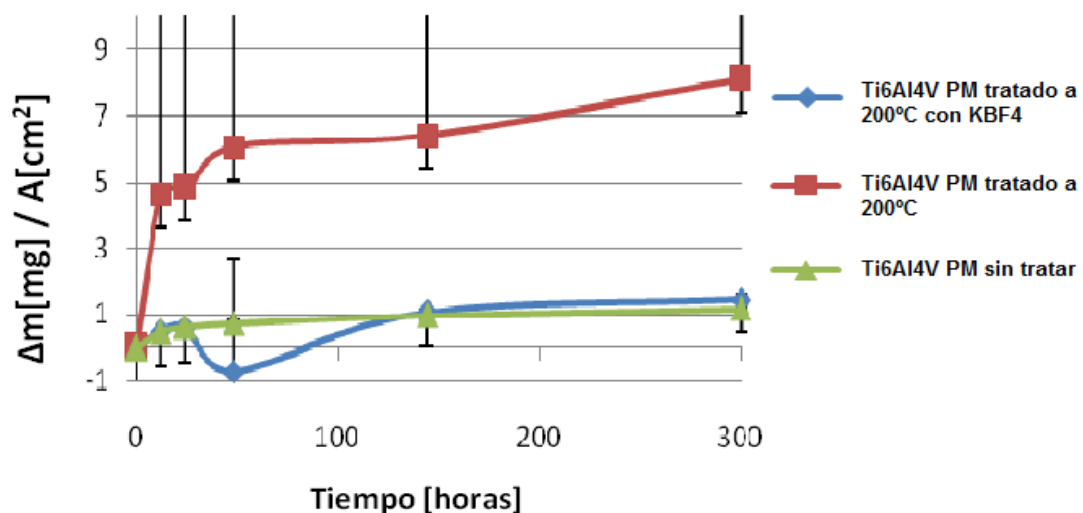


Figura 4.5: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras de Ti6Al4V tratadas a 200°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar.

Como se ve en la figura 4.5, la muestra con menor ganancia de peso es la que no ha sido tratada aunque el sustrato tratado con KBF_4 a 200°C se aproxima a su valor después de haber sufrido aparentemente una ligera pérdida de masa durante el tratamiento de oxidación.

La muestra que peor se comporta frente a la oxidación es la muestra tratada térmicamente sin presencia de KBF_4 puesto que es la que mayor ganancia de peso ha tenido.

Las variaciones de peso de los sustratos han sido de $1,44 \text{ mg/cm}^2$ para la muestra tratada en presencia de KBF_4 , de $8,08 \text{ mg/cm}^2$ para la muestra tratada térmicamente sin KBF_4 y de $1,17 \text{ mg/cm}^2$ para la muestra sin tratar.

4.2.4 Curva de ganancia de masa durante oxidación a 600°C en aire de muestras tratadas termoquímicamente a 1050°C laminadas.

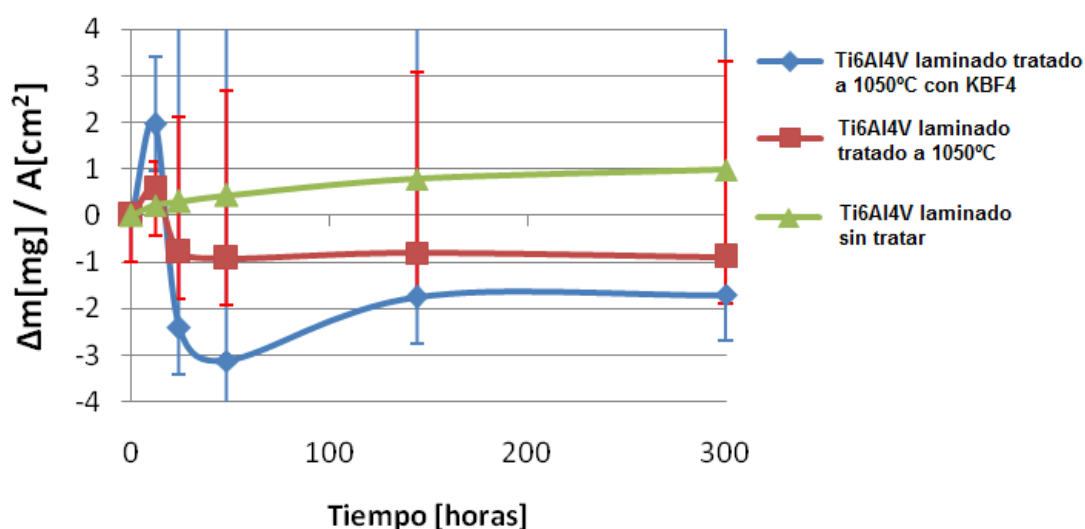


Figura 4.6: Curva ganancia de masa durante oxidación en aire a 600°C de muestras laminadas de Ti6Al4V tratadas a 1050°C (tanto en presencia de KBF_4 como sin KBF_4) con respecto a la curva de oxidación de la muestra laminada sin tratar.

Como se ve en la figura 4.6, de nuevo la muestra que mejor se comporta frente al tratamiento de oxidación es la que no ha sido tratada puesto que las otras dos muestras tratadas térmicamente han tenido un desprendimiento de la capa de óxido puesto que han perdido peso considerablemente.

La muestra que peor se comporta es la que ha sido tratada térmicamente en presencia de KBF_4 puesto que es la que mayor pérdida de peso debido probablemente al desprendimiento que ha tenido.

Las variaciones de peso en los sustratos han sido de $-1,71 \text{ mg/cm}^2$ de la tratada térmicamente en presencia de KBF_4 , de $-0,89 \text{ mg/cm}^2$ de la tratada térmicamente sin presencia de KBF_4 y de $0,98 \text{ mg/cm}^2$ de muestra sin tratar.

4.3 CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

4.3.1. Aspecto visual

A simple vista las muestras tratadas a 1050°C y a 950°C en presencia de KBF_4 (figuras 4.7 y 4.8) han sufrido una mayor oxidación y deterioro de su parte superficial que la muestra tratada a 200°C en presencia de KBF_4 (figura 4.9).

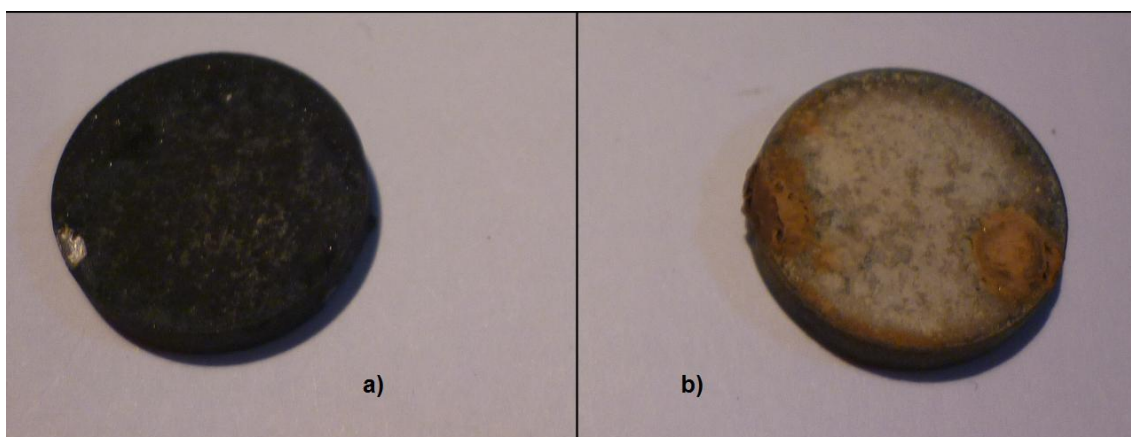


Figura 4.7: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 1050°C durante 2h en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.

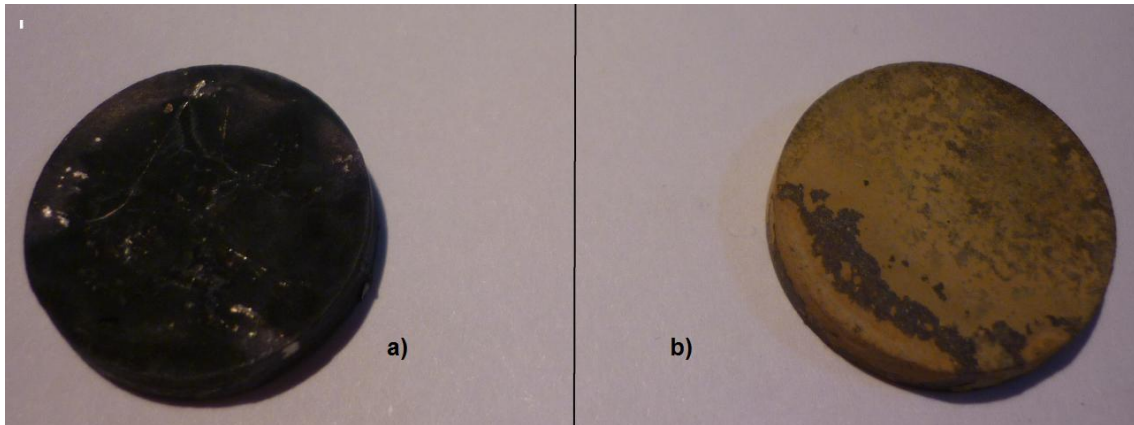


Figura 4.8: Comparación del sustrato tratado térmicamente 950°C durante 2h en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.

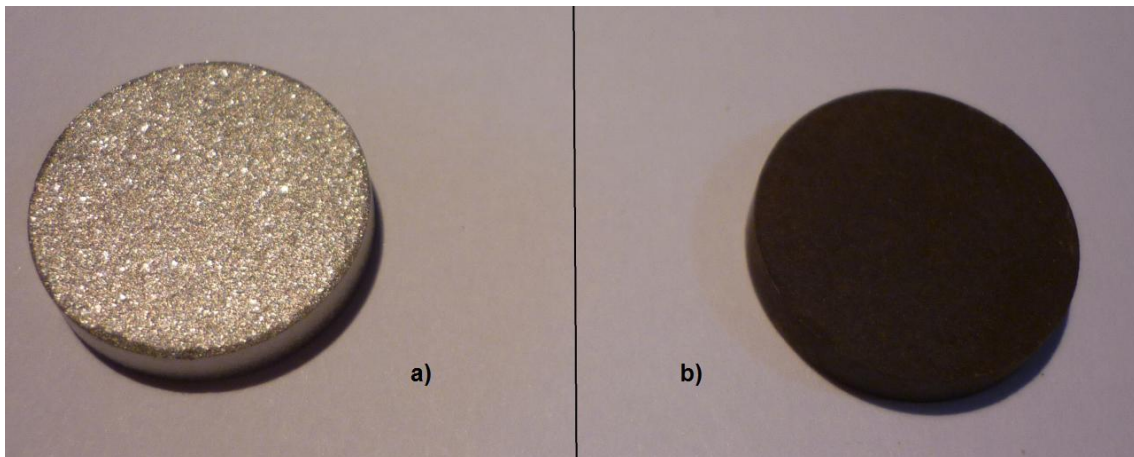


Figura 4.9: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 200°C durante dos horas en presencia de KBF_4 (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.

Las muestras que fueron tratadas térmicamente sin la presencia de KBF_4 , comparándolas con las tratadas con KBF_4 , han sufrido más deterioro de la parte superficial. En estas muestras también se aprecia mayor oxidación en las que han sido tratadas a 1050°C y a 950°C (figuras 4.10 y 4.11) que a la temperatura de 200°C (figura 4.12).

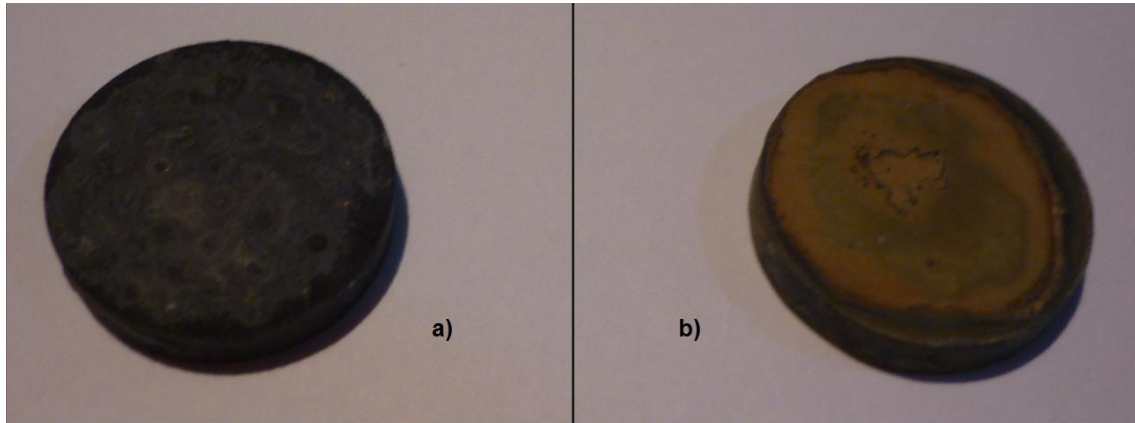


Figura 4.10: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 1050°C durante dos horas(sin KBF_4) (a) antes(0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C.

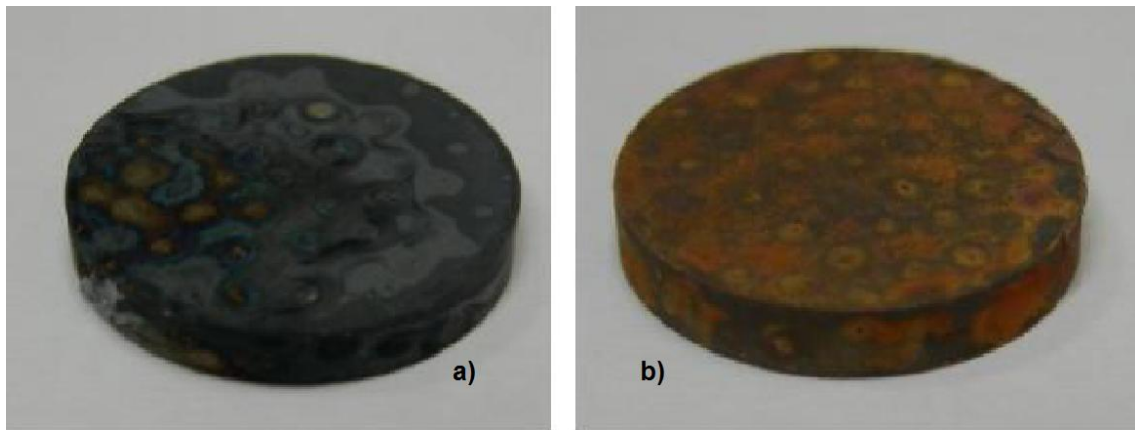


Figura 4.11: Comparación del sustrato tratado térmicamente a 950°C durante dos horas sin KBF_4 antes (0 horas) y después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C

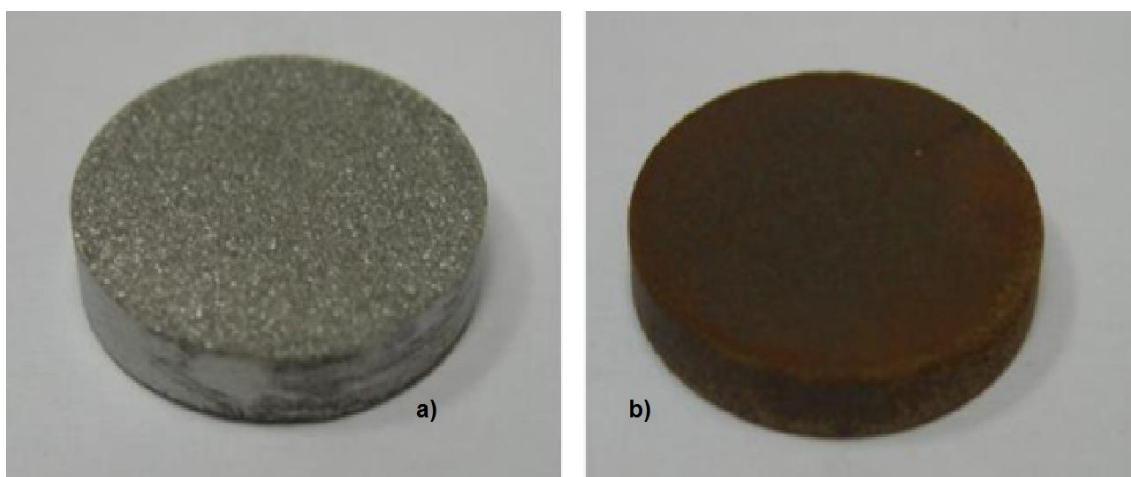


Figura 4.12: Comparación del sustrato térmicamente a 200°C durante dos horas sin KBF_4 antes (0 horas) y después (300 horas) del tratamiento de oxidación en aire a 600°C

Las muestras sin tratar tienen mejor aspecto que las que han sido tratadas térmicamente con y sin KBF_4 , a temperaturas de 950°C y 1050°C y un aspecto muy comparable con las tratadas térmicamente a 200°C en presencia de KBF_4 .

Las observaciones sobre el aspecto visual de las muestras después del tratamiento de oxidación están acordes con la ganancia de peso observada.

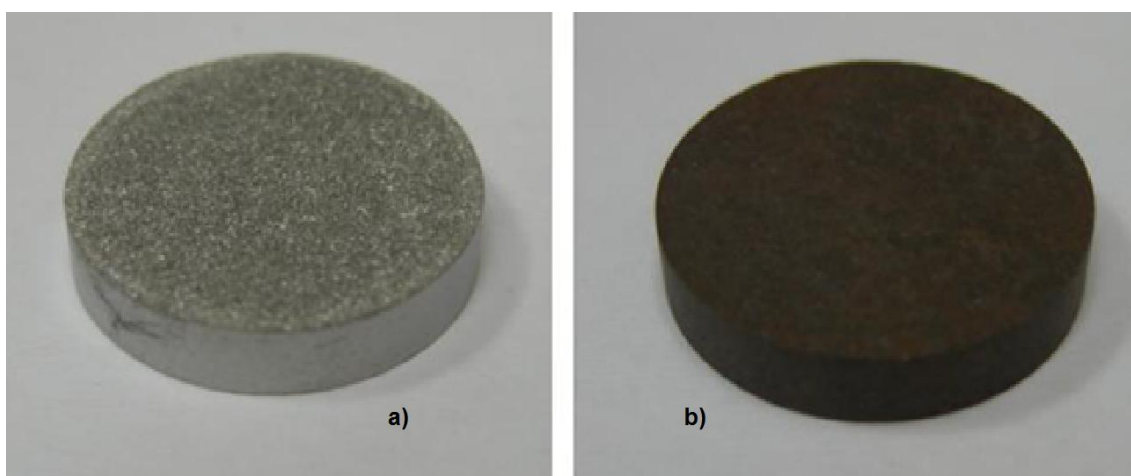


Figura 4.13: Comparación del sustrato sin tratar (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.

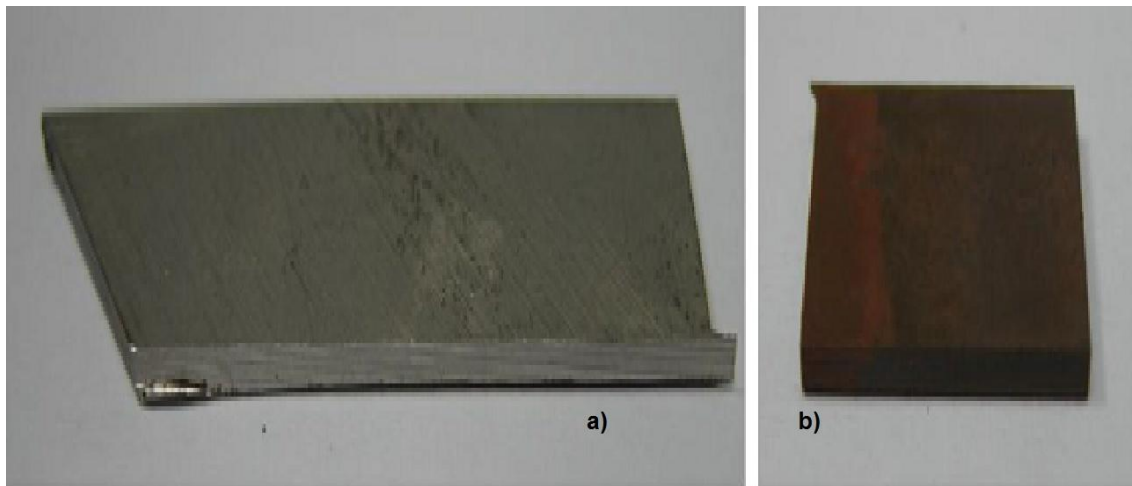


Figura 4.14: Comparación del sustrato laminado sin tratar (a) antes (0 horas) y (b) después (300 horas) del tratamiento de oxidación a 600°C en aire.

4.3.2. Resultados rayos X

Los resultados que arrojan los Rayos X van a ser expuestos con una tabla para explicar de forma más representativa las especies formadas en la superficie de las muestras. Los difractogramas de cada una de las muestras se pueden ver en el ANEXO.

DRX	A 0 horas oxidación		A 300 horas oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
Muestras PM sin tratar	Ti ($\alpha+\beta$)	-	TiO ₂ (Rutilo)	Ti, Al ₂ O ₃
Muestras laminadas sin tratar	Ti ($\alpha+\beta$)	-	TiO ₂ (Rutilo)	TiO ₂ (Rutilo)
Muestras a 1050⁰C en presencia de KBF₄	TiO, TiO ₂ (Rutilo)	-	TiO ₂ (Rutilo), TiO ₂ (Anatasa)	-
Muestras a 1050⁰C en ausencia de KBF₄	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃ , VO ₂	TiO ₂ (Rutilo), TiO ₂ (Anatasa)	-
Muestras a 950⁰C en presencia de KBF₄	TiO ₂ (Rutilo), TiO ₂ (Anatasa)	-	TiO ₂ (Rutilo), TiO ₂ (Anatasa)	AlO ₄ V, Ti, K ₂ TiOF ₄
Muestras a 950⁰C en ausencia de KBF₄	Ti	TiO ₂ (Rutilo)	TiO ₂ (Rutilo)	-
Muestras a 200⁰C en presencia de KBF₄	Ti α ,	-	TiO ₂ (Rutilo), Ti α ,	Al ₂ O ₃ (Alúmina)
Muestras a 200⁰C en ausencia de KBF₄	Ti	-	TiO ₂ (Rutilo), TiN _{0.30}	TiO ₂ (Anatasa)

Tabla 4.1: Composición superficial de todas las muestras antes y después del tratamiento de oxidación.

La parte superficial de las muestras sin tratar después de la oxidación durante 300h en aire a 600°C está formada principalmente por TiO_2 , pudiéndose encontrar también zonas con contenidos en Ti y Al_2O_3 . Esto es habitual para este tipo de material. El TiO_2 no es tan protector a oxidación como el Al_2O_3 . La parte superficial de las muestras tratadas a 1050°C en presencia de KBF_4 antes de la oxidación está compuesta por TiO_2 .

El tratamiento a alta temperatura, a pesar de realizarse en atmósfera inerte, ha causado la oxidación del material. Después de la oxidación durante 300h a 600°C sigue estado presente el óxido formado por TiO_2 (rutilo y anatasa). No parece que el tratamiento termoquímico haya fomentado la formación preferencial de Al_2O_3 , evidente también por la alta ganancia de masas de estas muestras durante la oxidación.

Las muestras tratadas a 1050°C en ausencia de KBF_4 están formadas principalmente por TiO_2 después del tratamiento de oxidación. En ambos casos (con y sin KBF_4) el tratamiento a 1050°C ha causado una oxidación de la muestra y no ha modificado la composición superficial después del tratamiento de oxidación.

La parte superficial de las muestras tratadas a 950°C en presencia de KBF_4 está formada por rutilo y anatasa aunque también puede contener pequeñas trazas de otras especies como son Ti, AlO_4V , K_2TiOF_4 .

En el caso de las muestras tratadas a 950°C en ausencia de KBF_4 , la parte superficial está formada principalmente por rutilo. En ambos casos (tratados en presencia y ausencia de KBF_4) las muestras se oxidan formando en la zona más superficial TiO_2 (Rutilo) lo cual no favorece a la protección de la superficie puesto que lo que hace es oxidarse más.

La parte superficial de las muestras tratadas a 200°C en presencia de KBF_4 , después de la oxidación a 600°C durante 300h, está principalmente formada por Al_2O_3 y por TiO_2 . Esto es indicativo del carácter protector de esta capa, lo cual se corrobora en la pequeña ganancia de masa observada. El tratamiento en presencia de KBF_4 ha inducido la oxidación preferencial del Al

formando una capa protectora resistente a la oxidación. En un análisis posterior mediante SEM se verificara la presencia de estas formaciones estudiando el corte transversal.

Este análisis explica que la parte superficial de las muestras tratadas a 200°C en ausencia de KBF_4 está formada principalmente por rutilo, aunque también se podría encontrar restos de anatasa.

4.3.3. Resultados SEM

Tras finalizar las visualizaciones de las muestras en el SEM, se han extraído los resultados a una serie de tablas que muestran la composición estructural del sustrato a las diferentes temperaturas a las que se hizo el tratamiento termoquímico.

4.3.3.1. Resultados de muestras tratadas a 1050°C

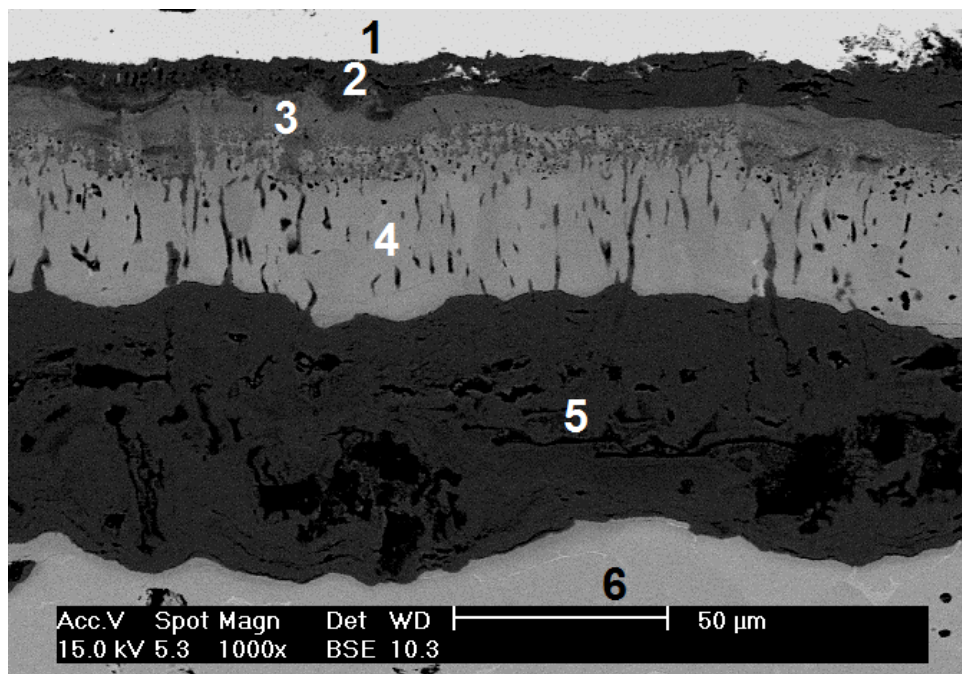


Figura 4.15: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 1050°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C

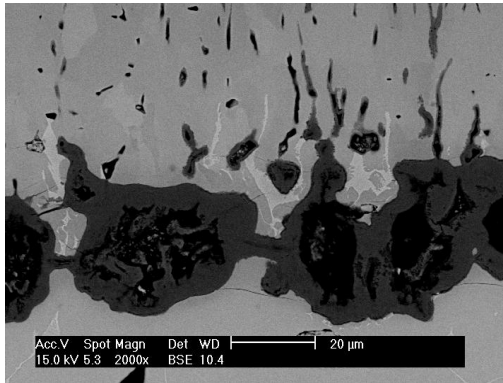


Figura 4.16: Detalle figura 4.15

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa2		64.46	0.32	35.21	-	Zona oscura, espesor 3-10μm TiO ₂
Capa 3		27.76	-	65.08	7.16	Zona más clara, 3-10 μm
Capa 4	General	30.23	7	62.77	-	Zona de difusión, 40μm
	Franja vertical	31.65	1.96	66.39	-	Zona oscura
Capa 5	General	57.83	2.56	38.7	0.92	Zona oscura, porosa, espesor 20-25μm TiO ₂
	Zona clara	28.6	12.03	54.43	4.94	Zona brillante
Capa 6	Zona clara	-	10.46	89.17	0.36	Zonas claras, fase α
	Zona homogénea	-	12.58	84.01	3.41	Fase β

Tabla 4.2: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 1050°C en presencia de KBF₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (Figura 4.15).

La anterior tabla describe la composición en las diferentes zonas en la muestra tratada con KBF_4 a 1050°C durante dos horas y posteriormente oxidada 300 horas a 600°C (figura 4.15).

Después de la primera capa de recubrimiento de Cu nos encontramos con la siguiente que tiene color oscuro y está formada principalmente por O y Ti, lo cual indica que puede haberse formado una capa de TiO_2 como muestran los resultados de los rayos X. La siguiente capa que nos encontramos (capa 3) es un poco más clara que la anterior con un grosor de 3-10 μm y formada principalmente por Ti y O, aunque también aparece el V y disminuye la concentración de O. La capa siguiente (capa 4) es rica en Al y se caracteriza por tener las franjas verticales en donde disminuye la concentración de Al, posiblemente formadas de TiO_2 y tiene un espesor aproximado de 40 μm . A continuación encontramos una capa (capa 5) porosa de color oscuro de unas 20 μm de espesor y en la que hay unas zonas muy brillantes que contienen una gran cantidad de Al así como de vanadio por lo que podemos creer que se ha formado Al_2O_3 y también encontrar algo de fase β . Por último, se observa el sustrato (capa 6) en el que se pueden diferenciar dos tonalidades: una más clara en la que predomina la fase α y otra mayoritaria más oscura en la que predomina la fase β ya que aumenta la cantidad de V.

Estos sustratos tienen una zona muy porosa que posiblemente es fácil de desprender, como muestra la curva de oxidación formada por la generación de fases gaseosas debido al ataque del KBF_4 sobre el sustrato.

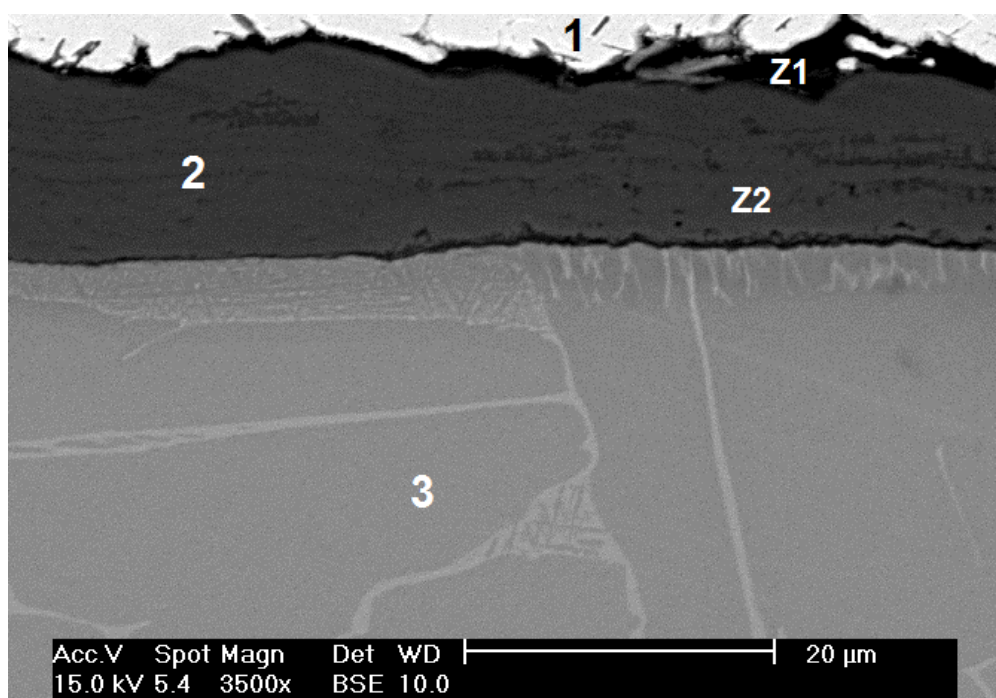


Figura 4.17: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 1050°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2	Zona 1	50.97	7.36	40.98	0.69	Espesor 3μm
	Zona 2	54.61	2.23	42.65	0.51	Espesor 7μm
Capa 3		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.3: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 1050°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.17).

La anterior tabla muestra la composición de las muestras tratadas durante dos horas a 1050°C en ausencia de KBF_4 y posterior oxidación a 600°C durante 300 horas.

Se pueden apreciar, a diferencia de las muestras tratadas en presencia del KBF_4 , tres capas claramente diferenciadas y que se pueden ver en la figura mostrada con anterioridad. La capa 1 es la capa formada por el recubrimiento de Cu. Debajo de esta se encuentra una capa de aproximadamente 10µm de color oscuro que se divide a su vez en dos zonas: la más exterior de un tamaño aproximado de 3µm y la más interior con un tamaño aproximado de 7µm. La más superficial contiene una concentración mayor de Al y en ambas hay una gran cantidad de Ti y O lo que cuadra con respecto a los resultados de los rayos X puesto que se obtenía una formación de TiO_2 (Rutilo y Anatasa).

4.3.3.2 Resultados de muestras a tratadas a 950°C

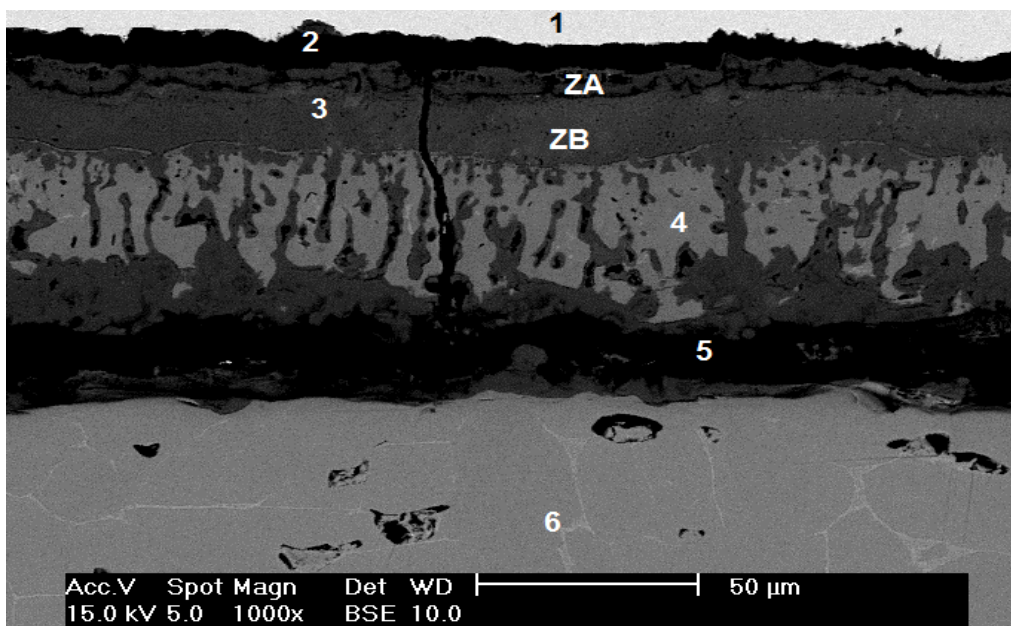


Figura 4.18: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 950°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2		-	-	-	-	Zona oscura, porosa
Capa 3	Zona a	61.92	2.82	35.10	0.16	Espesor 3µm
	Zona b	58.82	0.35	40.67	0.16	Espesor 2-15µm TiO ₂
Capa 4	Franja vertical	59.21	0.24	40.38	0.16	Zona oscura vertical
	zona blanca	0	20.94	67.57	11.49	Zona muy clara en zona
	Zona oscura	56.77	5.06	37.83	0.34	Zona oscura encima de capa 5, espesor 5µm, TiO ₂
Capa 5		-	-	-	-	Zona oscura, porosa, espesor 20µm
Capa 6		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.4: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 950°C en presencia de KBF₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.18).

En la muestra tratada durante dos horas a 950°C en presencia de KBF₄ y posteriormente oxidada durante 300 horas a 600°C se pueden diferenciar varias capas (figura 4.18).

Debajo de la capa conductora de Cu se encuentra una capa porosa de color oscuro y de un tamaño aproximado de 5-10 µm (capa 2). En la siguiente capa (capa 3) se pueden diferenciar dos subzonas: la zona “a” es la más cercana a la zona porosa, es rica en Al y por tanto puede haberse formado Al₂O₃ que es lo deseado puesto que al formarse el óxido de aluminio la muestra está más protegida respecto a la posterior oxidación del

titanio. Esta subzona tiene un espesor aproximado de 3-5 μm y color gris oscuro como la siguiente subzona. La zona “b” no contiene nada de Al y si Ti y O por lo que contrastado con los resultados obtenidos en los difractogramas se puede decir que se ha formado TiO_2 . Esta subzona tiene un espesor aproximado de 3-15 μm .

En la siguiente que nos encontramos (capa 4) se aprecia un transporte difusivo debido al tratamiento térmico aplicado previo al de oxidación. Esta capa en conjunto tiene un espesor aproximado de 30-40 μm y se han analizado varias subzonas que muestran la composición: las franjas verticales que se muestran son ricas en Ti y O por lo que puede que sea TiO_2 , las zonas de color más claro son ricas en V según el análisis y por último la zona oscura que se encuentra encima de la capa 4 contiene una cantidad apreciable de Al.

La siguiente capa (capa 5) tiene un aspecto oscuro y vuelve a ser una capa porosa de un tamaño aproximado de 20 μm y es la que esta inmediatamente por encima de la última capa (capa 6) que tiene la composición propia del sustrato Ti-6Al-4V. Esta descripción puede verse en las figuras mostradas con anterioridad.

El recubrimiento de KBF_4 no resulta protector ya que según la curva de oxidación a 950°C se ve que se desprende. También se puede observar que se ha creado una zona de inter difusión de aproximadamente 60 μm formada por la acción del tratamiento con KBF_4 .

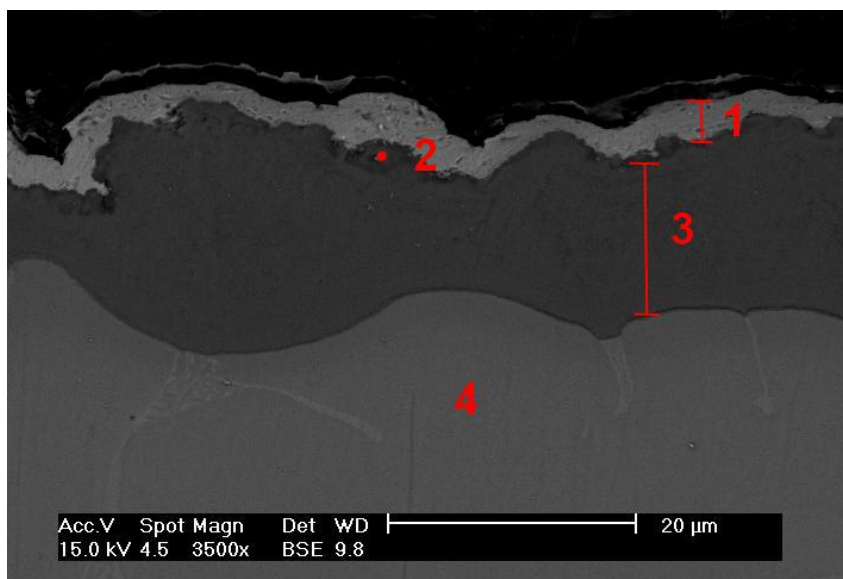


Figura 4.19: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 950°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2	Zona a	57.39	20.20	22.01	0.40	Zona con puntos oscuros, espesor 2μm TiO_2 , Al_2O_3
	Zona b	53.99	4.21	40.91	0.89	Capa gris oscura, espesor 15μm, TiO_2
Capa 3		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.5: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 950°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.19).

En la muestra tratada a 950°C en ausencia de KBF_4 y posteriormente oxidada durante 300 horas a 600°C se pueden diferenciar tres capas (figura 4.19).

La capa 1 es la formada por el recubrimiento de Cu. La capa oxidada es la capa 2 de color oscuro y a su vez se ha dividido en dos zonas: la zona más exterior tiene un espesor aproximado de $2\mu\text{m}$ y contiene un alto contenido en Al. La otra zona tiene un espesor aproximado de $15\mu\text{m}$ y disminuye en contenido de Al. La capa 3 tiene la composición típica del Ti6Al4V.

4.3.3.3 Resultados de muestras tratadas a 200°C

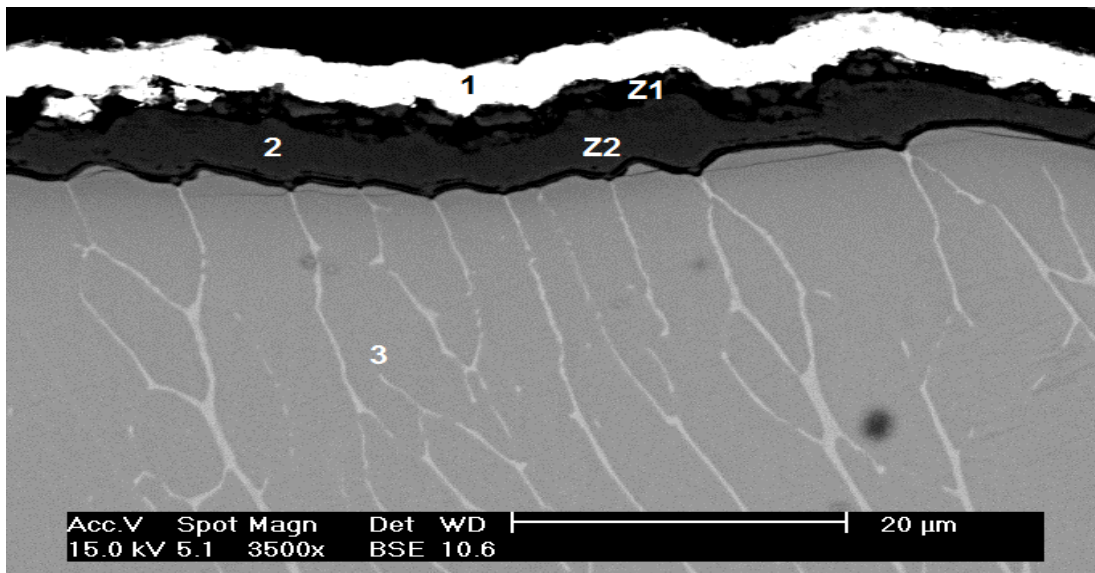


Figura 4.20: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 200°C en presencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2	Zona 1	61.54	2.53	35.63	0.29	Zona porosa, espesor 2μm, TiO ₂ , Al ₂ O ₃
	Zona 2	61.74	0.27	37.73	0.27	Espesor 3μm, TiO ₂
Capa 3		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.6: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 200°C en presencia de KBF₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.20).

En la muestra tratada a 200°C en presencia de KBF₄ durante 2 horas y posterior tratamiento de oxidación a 600°C durante 300 horas tenemos bien diferenciadas tres capas.

La primera capa es la formada por el recubrimiento de Cu. La segunda es la capa oxidada y tiene un color oscuro y se pueden diferenciar dos zonas: la zona más superficial tiene un tamaño aproximado de 2μm y contiene una pequeña cantidad de Al, lo que conlleva a una posible formación de una pequeña cantidad de Al₂O₃ tal y como muestran los resultados de rayos X. La zona que está más cerca del sustrato tiene un tamaño aproximado de 3μm y apenas contiene Al. La tercera capa es la composición típica del sustrato con sus elementos.

Este análisis concuerda con los resultados que se han obtenido en las curvas de oxidación y los Rayos X en los que se consigue un mejor comportamiento de las muestras.

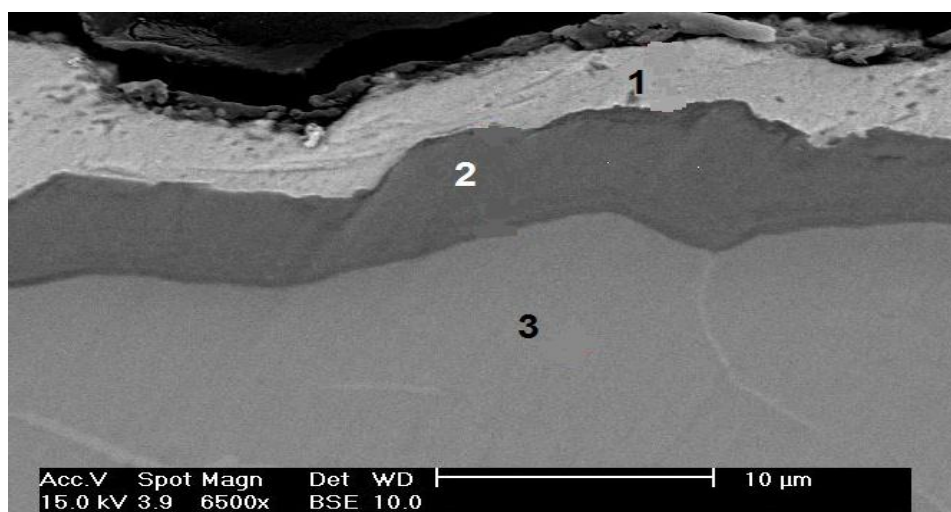


Figura 4.21: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras tratadas a 200°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Capa 1	-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2	60.19	0.92	38.23	0.66	Color gris oscuro, espesor 5μm, TiO_2
Capa 3	-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.7: Composición y características de muestras tratadas durante dos horas a 200°C en ausencia de KBF_4 y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.21).

En la muestra tratada a 200°C en ausencia de KBF_4 y posteriormente oxidada durante 300 horas a 600°C se diferencian 3 capas en el análisis realizado (figura 4.21).

La capa 1 es la formada por el recubrimiento de Cu. La capa 2 de color oscuro tiene un espesor aproximado de 5μm y está formada principalmente por Ti y O por lo que podemos asegurar casi en su totalidad que está recubierta con TiO_2 . La capa 3 es la formada por la composición típica del Ti-6Al-4V.

4.3.3.4 Resultados de muestras laminadas a 200°C en presencia de KBF₄

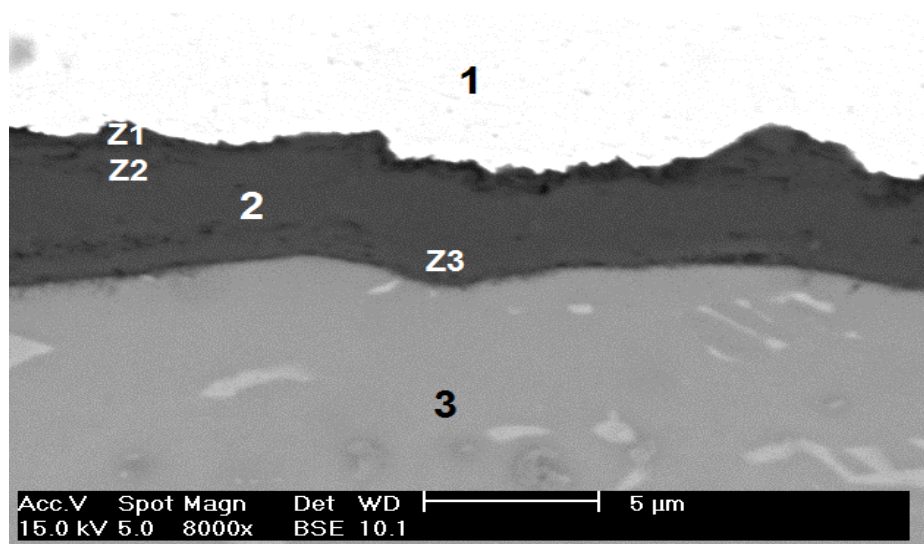


Figura 4.22: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras laminadas tratadas a 200°C en presencia de KBF₄ y oxidadas 300 horas a 600°C.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa 2	Zona 1	61.72	12.95	25.33	0	Zona más exterior, contiene Al ₂ O ₃ y TiO ₂ espesor 0.5μm
	Zona 2	63.65	2.07	34.28	0	Espesor 1μm, TiO ₂
	Zona 3	62.97	1.13	35.9	0	Espesor 4μm, TiO ₂
Capa 3		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.8: Composición y características de muestras laminadas tratadas durante dos horas a 200°C en presencia de KBF₄ y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.22).

En la muestra laminada tratada en presencia de KBF_4 y posteriormente oxidada durante 300 horas a 600°C podemos diferenciar las tres capas formadas después del tratamiento (figura 4.22).

La primera es la que recubre de Cu la muestra, la capa 2 de color oscuro es la capa oxidada en la que hemos hecho el análisis en las tres zonas diferentes: La zona más superficial es la más rica en cuanto a contenido en Al, pudiéndose haber formado una capa de Al_2O_3 . Las otras dos subzonas también contienen Al pero en menor cantidad a medida que nos separamos de la superficie.

Al igual que las muestras pulvimetalúrgicas tratadas en presencia de KBF_4 a 200°C , estas tienen un buen comportamiento en comparación a las muestras no tratadas en presencia de KBF_4 .

4.3.3.5 Resultados de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar

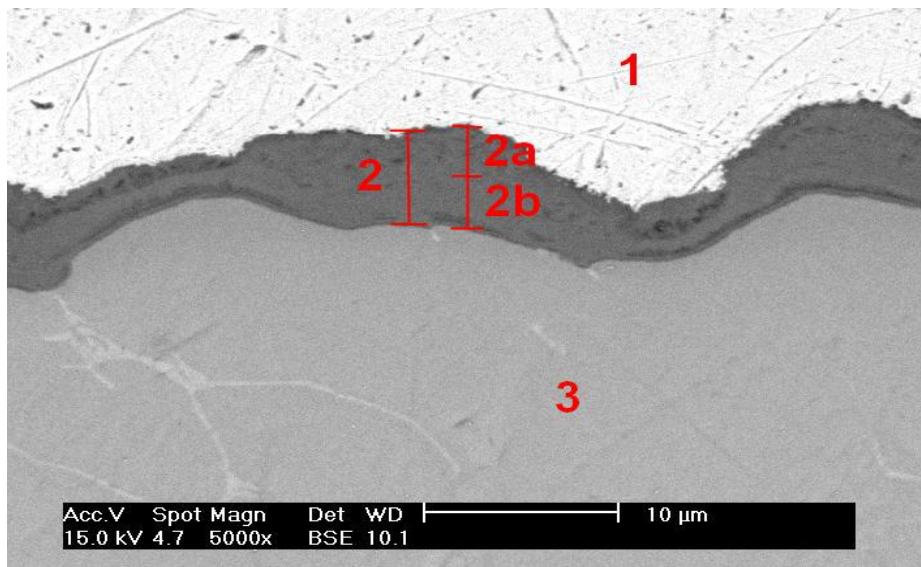


Figura 4.23: Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de muestras sin tratar y oxidadas 300 horas a 600°C .

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Recubrimiento de Cu
Capa2	Zona a	59.92	7.79	31.83	0.46	Zona porosa, espesor 3μm
	Zona b	61.3	0.54	37.93	0.23	Espesor 3μm, TiO ₂
Capa 3		-	-	-	-	Substrato (Ti6Al4V)

Tabla 4.9: Composición y características de muestras sin tratar y oxidadas 300 horas a 600°C (figura 4.23).

El único tratamiento realizado sobre estas muestras es el de oxidación, por lo tanto el flúor no tiene ninguna incidencia sobre los resultados obtenidos.

En el análisis del SEM se pueden apreciar 3 capas diferenciadas (figura 4.23). La primera es la formada por el recubrimiento de Cu. La capa 2 se ha dividido en dos zonas debido a que hay una mayor concentración de Al en la zona exterior de unas 3μm de espesor. La zona más cercana al sustrato tiene también un espesor aproximado de 3μm y hay un empobrecimiento del contenido en Al por lo que se puede decir que hay formado TiO₂. La tercera contiene la composición propia del sustrato Ti-6Al-4V.

5.CONCLUSIONES

5.1.INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 1050°

Los resultados obtenidos en las curvas de oxidación de las muestras en presencia de KBF_4 con respecto a las muestras tratadas en su ausencia, muestran un efecto perjudicial del tratamiento, ya que se produce un mayor aumento de peso de las muestras que han sido recubiertas con KBF_4 con respecto a las que no, aunque también se deterioran las demás.

En los resultados obtenidos tras el análisis de los rayos X se muestra que la capa superficial que se ha oxidado en las muestras está formada principalmente de TiO_2 , lo cual no beneficia nada, puesto que es una capa inestable en la que se pueden producir desprendimientos con la consiguiente degradación de las zonas más internas de la muestra.

La porosidad observada en las muestras que están tratadas en presencia de KBF_4 es debida a la formación de fases gaseosas de Ti por el ataque del KBF_4 .

5.2.INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 950°

Los resultados que se extraen de las curvas de oxidación muestran una ganancia de peso en las muestras que han sido tratadas en presencia de KBF_4 , lo cual no es beneficioso para las aplicaciones a alta temperatura.

Los resultados de los rayos X también nos muestran una formación de óxido de titanio, que fácilmente se puede desprender, lo que no beneficia nada a las muestras y viene a confirmar los malos resultados obtenidos de las curvas de oxidación.

Al igual que los resultados analizados anteriormente, los obtenidos mediante SEM confirman que la parte más superficial contiene casi únicamente Ti y O, lo que confirma la formación de óxido de titanio en las zonas más superficiales con la consiguiente degradación de las muestras.

La porosidad que se forma en las muestras tratadas en presencia de KBF_4 es debida a la formación de gases gaseosas de Ti por el ataque del KBF_4 al igual que en las muestras tratadas a la temperatura de 1050°C .

5.3.INFLUENCIA DEL KBF_4 EN MUESTRAS A 200°

Los resultados obtenidos en las curvas de oxidación muestran una mejoría en las muestras que han sido tratadas en presencia de con KBF_4 con respecto a las que no han sido tratadas. Esto quiere decir que resulta beneficios el tratamiento de recubrimiento realizado protegiendo a la muestra de la oxidación.

Los resultados que se obtienen mediante rayos X muestran que posiblemente se ha formado en la parte superficial una capa de Al_2O_3 , que lo que hace es proteger a las muestras de la oxidación del Ti, con el consiguiente beneficio.

Los resultados que se han obtenido en el SEM verifican que la capa inmediatamente debajo del recubriendo con Au y Cu contiene pequeñas cantidades de Al que reaccionando con el oxígeno, formando así esa capa protectora de Al_2O_3 que se ha buscado a las temperaturas de 1050°C y 950°C .

5.4.RESUMEN

En general, el comportamiento de oxidación de las muestras tratadas con y sin presencia de KBF_4 , a las temperaturas de 1050°C y 950°C no ha sido beneficioso, puesto que según los resultados obtenidos tanto en las curvas de oxidación como en los rayos X y SEM, se ha observado la formación de una capa de TiO_2 (no protectora) para la aleación Ti-6Al-4V para su aplicación a altas temperaturas durante tiempos prolongados.

En cambio, en el tratamiento termoquímico a la temperatura de 200°C en presencia de KBF_4 se observa un ligero aumento de la resistencia a la oxidación, puesto que se ha formado una capa de Al_2O_3 que protege al sustrato de la oxidación del Ti al contacto con el aire. Dicha formación de alúmina es posiblemente debida al efecto halógeno, objetivo principal del presente proyecto.

6. ANEXOS

6.1. DIFRACTOGRAMAS

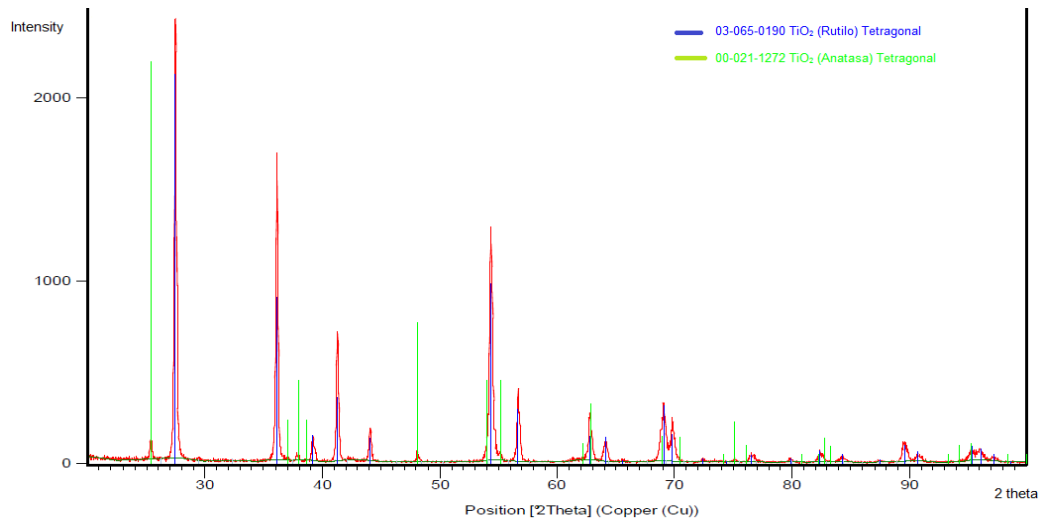


Figura 6.1: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 1050°C y oxidada 300 horas a 600°C .

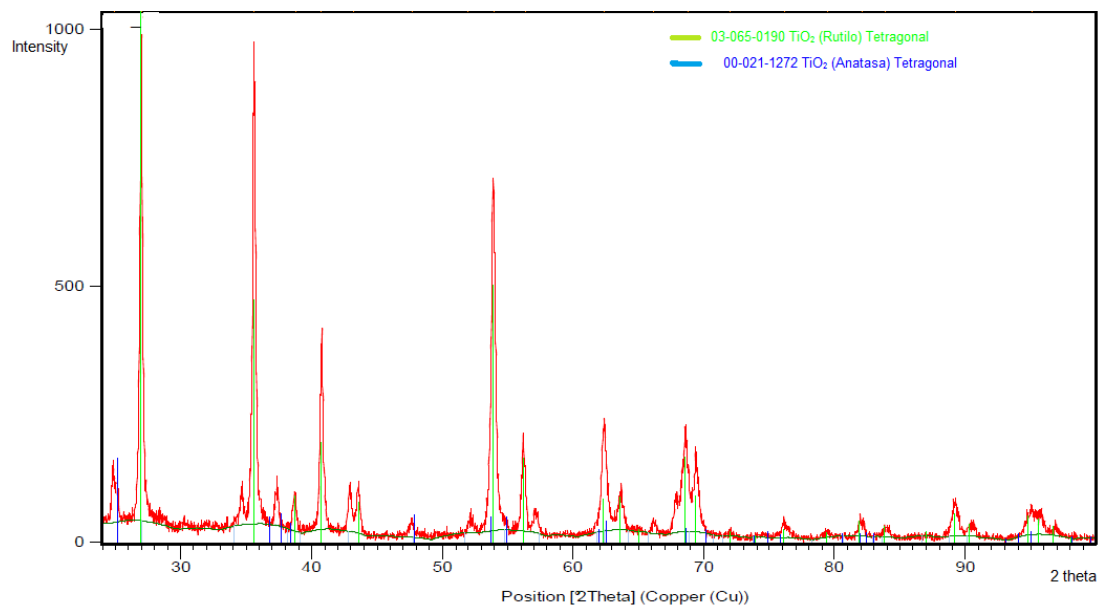


Figura 6.2: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 1050°C y oxidada 300 horas a 600°C .

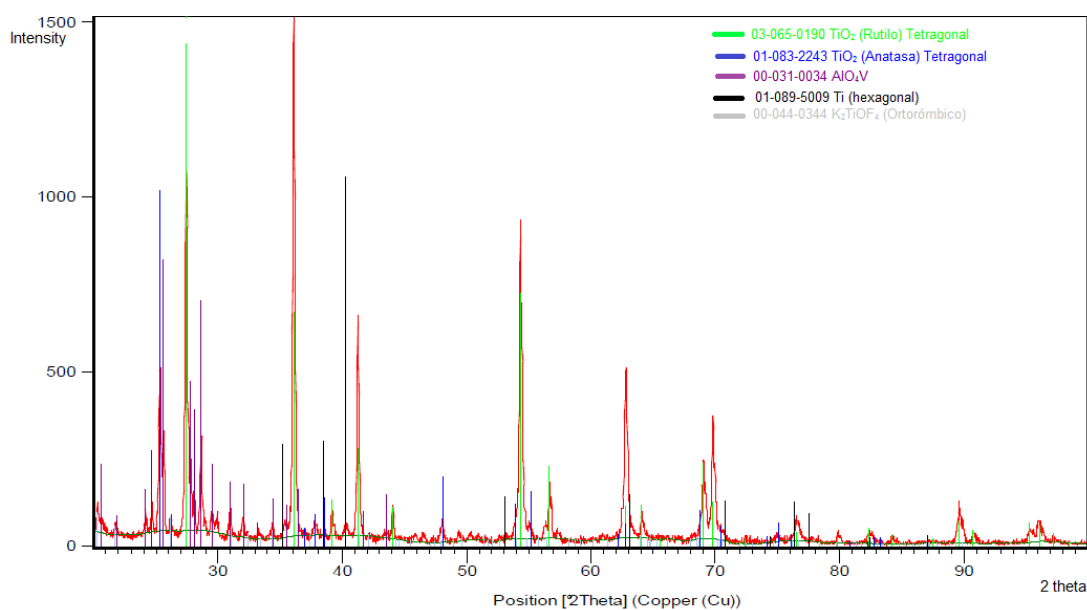


Figura 6.3: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 950°C y oxidada 300 horas a 600°C .

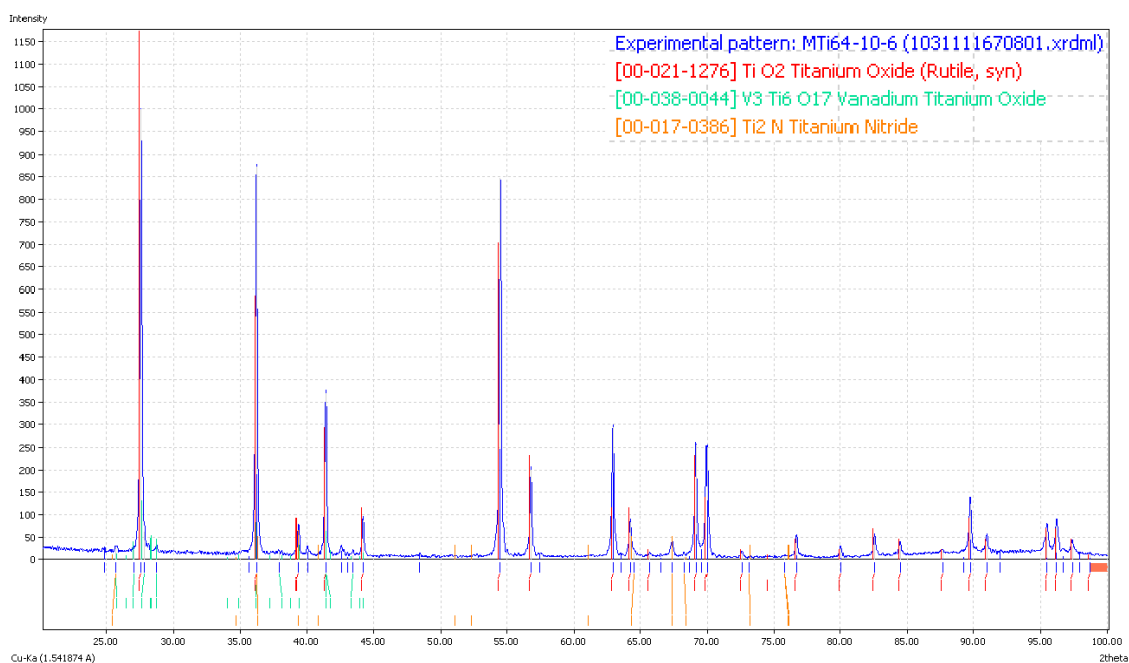


Figura 6.4: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 950°C y oxidada 300 horas a 600°C .

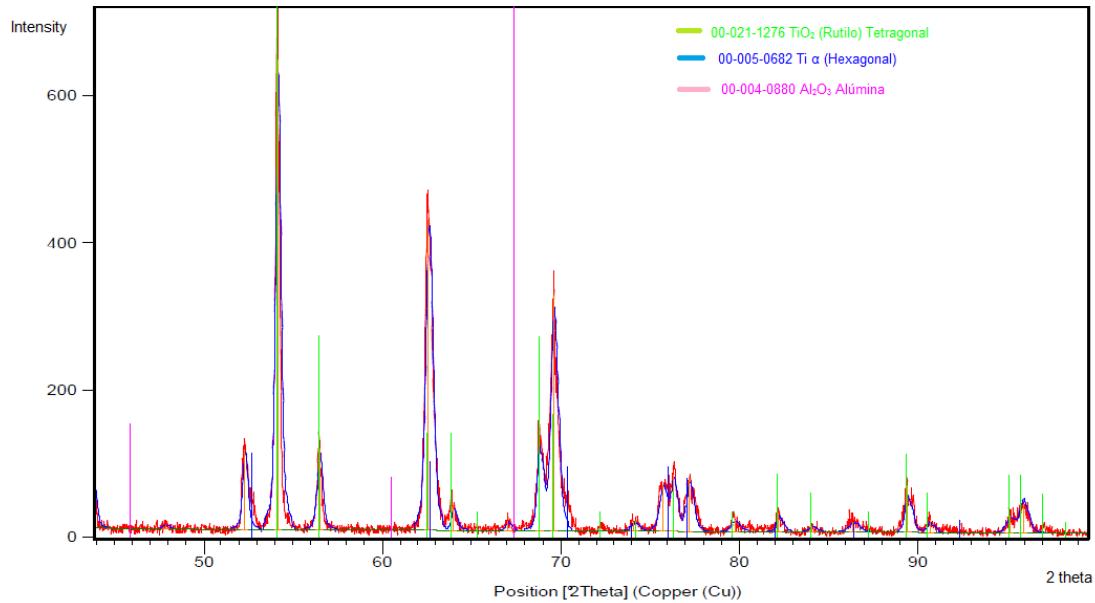


Figura 6.5: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en presencia de KBF_4 durante dos horas a 200°C y oxidada 300 horas a 600°C.

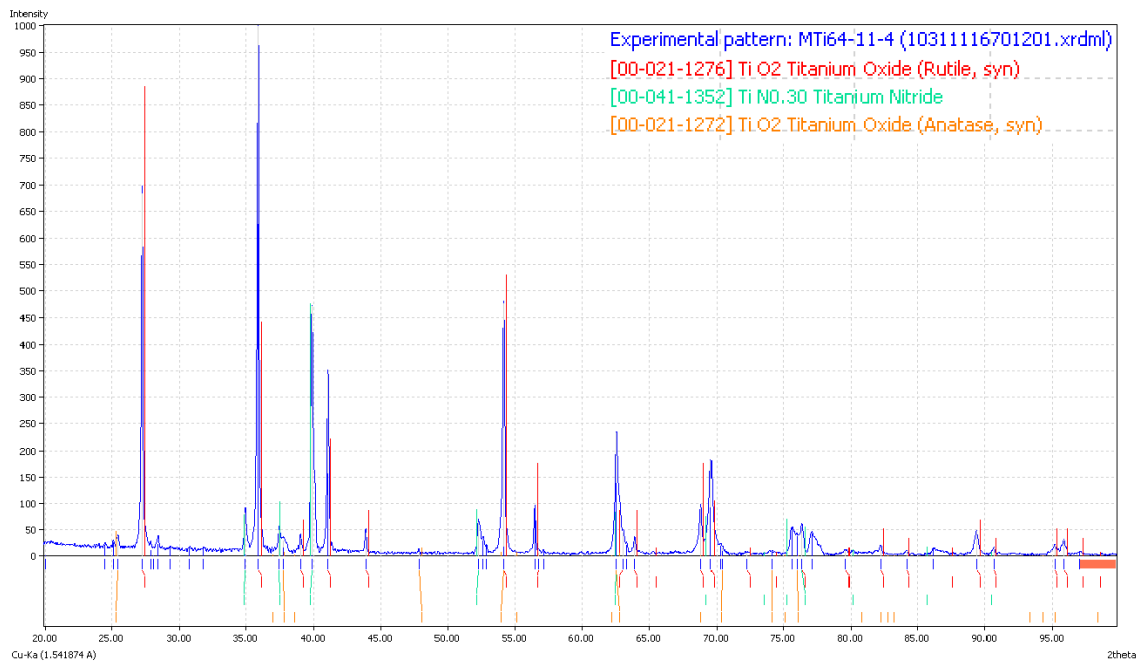


Figura 6.6: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada en ausencia de KBF_4 durante dos horas a 200°C y oxidada 300 horas a 600°C.

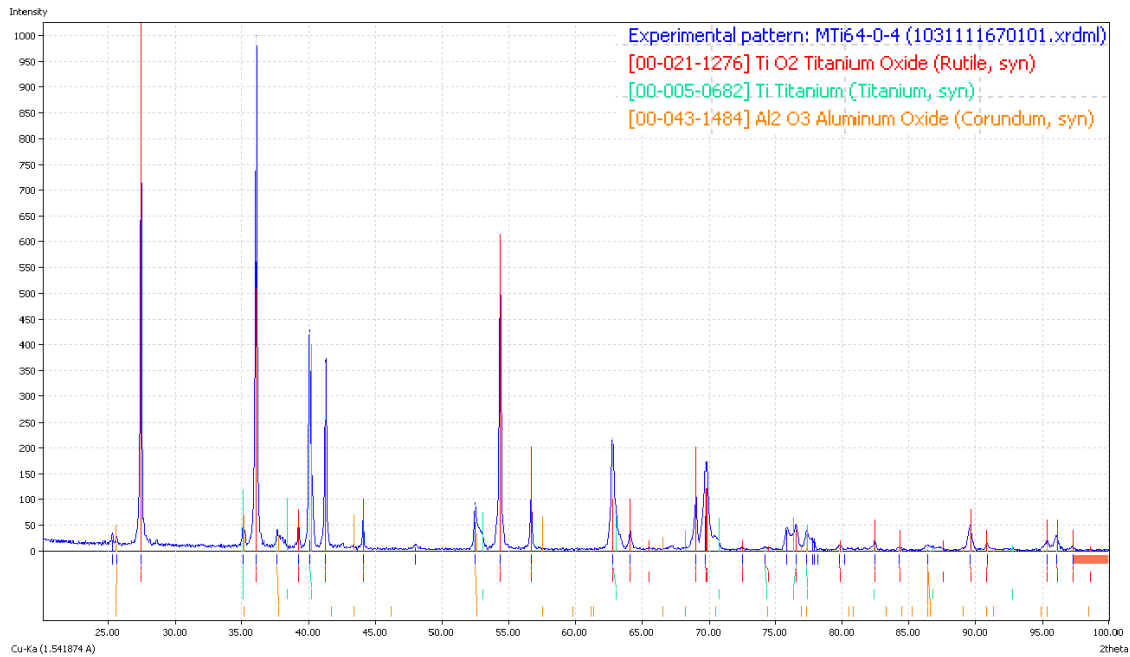


Figura 6.7: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica sin tratar y con 300 horas de oxidación.

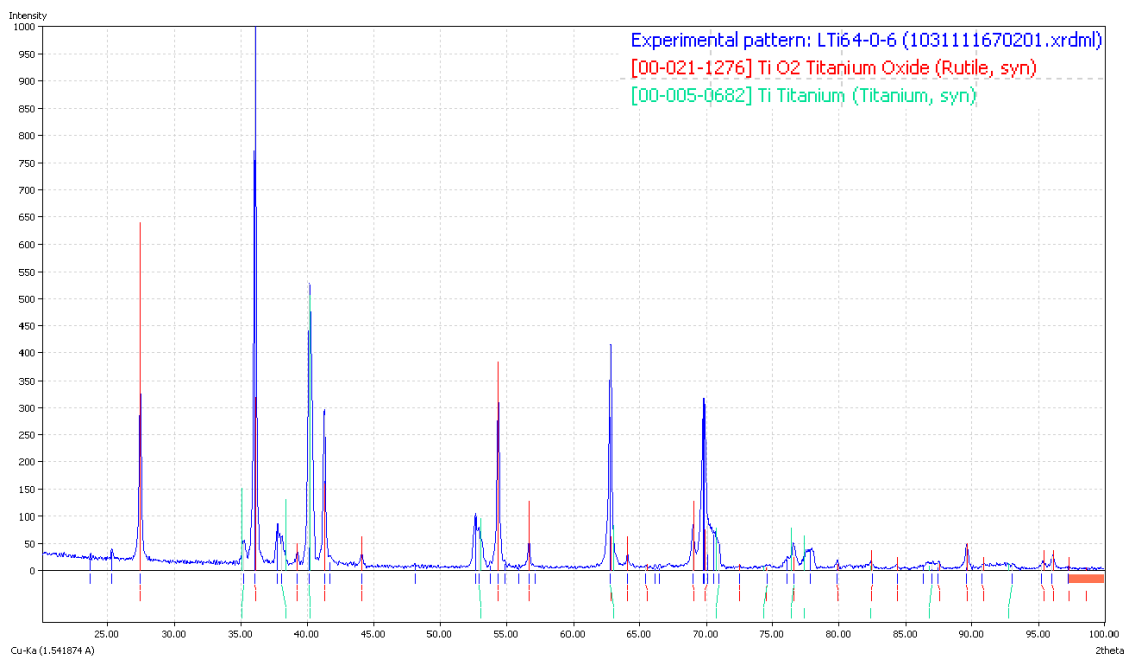


Figura 6.8: Difractograma de muestra laminada sin tratar y con 300 horas de oxidación.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Enciclopedia Libre Universal en Español. (Consultado en Agosto de 2013). Disponible en: <http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>.

[2] Lütjerin, G., Williams J.C. (2007). *Titanium*. Springe.

[3] Veiga C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Reviews on advanced materials science*, 32, 133-148.

[4] Ribeiro, M. V., Moreira, M. R. V., & Ferreira, J. R. (2003). Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining. *Journal of materials processing technology*, 143, 458-463.

[5] Rahman Rashid, R., Sun, S., Wang, G., Dargusch, M. S. (2011). Machinability of a near beta titanium alloy, *Proceedings of Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 1-12.

[6] Hinojosa, M. (2000). La estructura cristalina de los metales. *Ingenierías*, 3(8), 21.

[7] Rahman, M., Wang, Z.G., Wong, Y.S. (2006). A Review on High-Speed Machining of Titanium Alloys, *JSME International Journal*, 49, 11-20.

[8] Arrazola, P. J., Garay, A., Sacristán, I., Iriarte, L. M., & Soler, D. (2013). Machining of titanium alloys used in aviation. 19th Congress of machine tools and manufacturing technology, Donostia-San Sebastián.

[9] Boyer, R.-R. (1995). Titanium for Aerospace: rationale and applications, *Advanced Performance Materials*, 2, 349-368.

[10] Chen, W., Sun, Q., Xiao, L., Sun, J. (2011). Deformation-Induced Grain Refinement and Amorphization in Ti-10V-2Fe-3Al Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43, 316-326.

- [11] Machai, C., Abrahams, H., Biermann, D. (2012). Machinability of - titanium alloy Ti- 10V-2Fe-3Al with different microstructures, TMS Annual Meeting, 1, 919 – 926.
- [12] Aeby-Gautier, E., Settefrati, A., Bruneseaux, F., Appolaire, B., Denand, B., Dehmas, M., Geandier, G. & Boulet, P. (2012) Isothermal alpha phase formation in beta metastable titanium alloys, Journal of Alloys and Compounds, 577(1), 439–443.
- [13] C. Leyens & M. Peters. (2003). *Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications*. Weinheim: Wiley-Vch,
- [14] ASM Aerospace Specification Metals Inc. (Consultado en Octubre de 2013). Disponible en: <http://www.titaniumdistributor.com>
- [15] Peters M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys*. C. Leyens (Ed.). Weinheim: Wiley-Vch.
- [16] Oshida, Y. (2010). *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. Elsevier.
- [17] K. Miyoshi and D.H. Buckley. (1982). Correlation of Tensile and Shear Strengths of Metals with Their Friction Properties, ASLE Trans, 27, 15-23.
- [18] D.H. Buckley. (1981) *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication*. Elsevier Scientific.
- [19] Gurrappa, I., Wilson, A., & Datta, P. K. (2009). Palladium and tantalum aluminide coatings for high-temperature oxidation resistance of titanium alloy IMI 834. Journal of Coatings Technology and Research, 6(2), 257-268.
- [20] Pino Mínguez, J. (2008). Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica. Univ Santiago de Compostela.

[21] Cañete O. Producción del Titanio. (Consultado en octubre de 2013).
Disponible en: <http://ingquimicaparaguay.blogspot.com.es/2011/05/produccion-de-titanio.html>

[22] Fray, D. J. (2001). Emerging molten salt technologies for metals production. JOM, 53(10), 27-31.

[23] Castro Patiño L.F. El Metal más Resistente de la Industria. Revista online (Consultado en diciembre de 2013). Disponible en: <http://www.metalactual.com/revista/7/materiales.pdf>

[24] Ramírez, S., & Rudisbel, R. (2013). El titanio y sus aleaciones. Su aplicación en Implantes óseos de cadera. Revista Estudiantil Nacional de Ingeniería y Arquitectura, 3(1), 1-9.

[25] Agrupación Odontológica Edificio Médico Alcantara. Implantes Dentales de Titanio. (Consultado en julio de 2013). Disponible en: <http://www.dentistaschile.cl/category/implantes-dentales-de-titanio/>.

[26] Bolzoni, L. (2011). Diseño y procesado de aleaciones de Titanio mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas. Universidad Carlos III de Madrid.

[27] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. Revista de Metalurgia, 47(2), 169-187.

[28] E. Nyberg, M. Miller, K. Simmons & K.S. Weil. (2005). Met. Powder. Rep, 60(10), 8-13.

[29] Lee, P. W., Trudel, Y., German, R. M., Ferguson, B. L., Eisen, W. B., Mover, K., & Scott Jr, W. W. (1998). *Powder metal technologies and applications*. ASM International Handbook.

[30] Antony, L. V., & Reddy, R. G. (2003). Processes for production of high-purity metal powders. JOM, 55(3), 14-18.

[31] Esteban, P. G. (2009). Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste (Tesis doctoral). Universidad Carlos III de Madrid.

[32] Gallardo, G.R. (2006). Comportamiento frente a la oxidación de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos tipo AISI 430L de alta densidad. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid.

[33]. Blanco Rodríguez G, (2003)- Estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V pulvimetalúrgica. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.

[34] Martín de Hijas Iglesias, B. (2011). Molibdenizado-aluminizado de sustratos de titanio y de Ti6AL4V pulvimetalúrgico y laminado mediante pack cementación. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.

[35] Ruiz Prieto J.M, García Cambronero L, Torralba J. M, Velasco F. (1999). Manual de Pulvimetalurgia. Universidad Carlos III de Madrid.

[36] Bose, S. (2011). *High temperature coatings*. Butterworth-Heinemann..

[37] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Elsevier.

[38] Park, J. H., & Sudarshan, T. S. (Eds.). (2001). *Chemical vapor deposition (Vol. 2)*. ASM International.

[39] Handbook Committee. (1994). *Surface Engineering. Vol 5*, ASM Handbook.

[40] García, A. C. (2009). Recubrimientos de boro depositados por 'Pack Cementation' sobre sustratos de aleación de Ti pulvimetalúrgicos y laminados. Universidad Carlos III de Madrid.

[41] Dybkov, V. I. (1998). *Growth kinetics of chemical compound layers*. Cambridge Int Science Publ.

[42] Shimizu, T., Iikubo, T., & Isobe, S. (1992). Cyclic oxidation resistance of an intermetallic compound TiAl. *Materials Science and Engineering: A*, 153(1), 602-607.

[43] Cammarota, G. P., Casagrande, A., & Sambogna, G. (2006). Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium. *Surface and Coatings Technology*, 201(1), 230-242.

[44] Donchev, A., Richter, E., Schütze, M., & Yankov, R. (2006). Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens. *Intermetallics*, 14(10), 1168-1174.

[45] Schütze, M., Schumacher, G., Dettenwanger, F., Hornauer, U., Richter, E., Wieser, E., & Möller, W. (2002). The halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides. *Corrosion Science*, 44(2), 303-318.

[46] Schumacher, G., Dettenwanger, F., Schütze, M., Hornauer, U., Richter, E., Wieser, E., & Möller, W. (1999). Microalloying effects in the oxidation of TiAl materials. *Intermetallics*, 7(10), 1113-1120.

[47] Sánchez del Cojo, L. (2011). Estudio del efecto halógeno en la oxidación de aleaciones Ti-Al-V. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid.

[48] Villafañe, A. M., Nava, J. C., Tiburcio, C. G., Calderón, F. A., & Rodríguez, J. G. Oxidación en alta temperatura. (Consultado en diciembre de 2013). Disponible en: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/OXIDACION-ALTATEMPERATURA.PDF>.